

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Guy MASCHERPA

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DES ÉQUILIBRES DE PHASES DE L'ACIDE PERCHLORIQUE ANHYDRE
ET DE SES SOLUTIONS AQUEUSES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1965 devant la Commission d'examen.

MM. POTIER	<i>Président.</i>
PISTOULET	} <i>Examineurs.</i>
TOURNÉ	
ROLLET	<i>Invité.</i>

PARIS

GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

55, quai des Grands-Augustins

—
1965

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Guy MASCHERPA

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DES ÉQUILIBRES DE PHASES DE L'ACIDE PERCHLORIQUE ANHYDRE
ET DE SES SOLUTIONS AQUEUSES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1965 devant la Commission d'examen.

MM. POTIER	<i>Président.</i>
PISTOULET	} <i>Examineurs.</i>
TOURNÉ	
ROLLET	<i>Invité.</i>

PARIS

GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}, IMPRIMEUR-ÉDITEUR

55, quai des Grands-Augustins

—
1965

LISTE DES PROFESSEURS

DOYEN : B. CHARLES.

ASSESSEURS : R. JOUTY,

I. ASSENMACHER.

DOYEN HONORAIRE : P. MATHIAS.

PROFESSEURS HONORAIRES :	R. JACQUES,	J. SOULA,
	M. CASTERAS,	G. DENIZOT,
	E. CARRIÈRE,	J. GRANIER.
	E. TURRIÈRE,	

PROFESSEURS TITULAIRES

M. MOUSSERON.....	Chimie.	B. CHARLES	Mathématiques pures.
L. EMBERGER	Botanique.	J. MOTTE	Botanique.
Ch. BOUHET	Physique.	R. JOUTY	Physique.
P. MATHIAS.....	Zoologie et Biologie générale.	R. LEGENDRE	Zoologie.
J. P. ROIG	Physique.	C. CHALIN	Physique.
P. CHATELAIN.....	Minéralogie et Cristallographie.	I. ASSENMACHER	Physiologie animale.
M ^{lle} O. TUZET.....	Zoologie et Biologie générale.	B. PISTOULET.....	Physique.
M ^{lle} G. CAUQUIL.....	Chimie.	Ch. ROUMIEU.....	Analyse supérieure.
G. COUCHET	Mécanique supérieure.	A. POTIER	Chimie minérale.
J. SALVINEN	Chimie Physique.	R. LAFONT	Physique.
M ^{lle} A. M. VERGNOUX.....	Physique.	R. JACQUIER	Chimie.
J. AVIAS	Géologie.	J. FALGUEIRETTES	Minéralogie.
P. VIELES.....	Chimie.	M ^{me} J. CHARLES	Mathématiques.
J. RABINOVITCH	Physique (C. S. U.).	P. CAILLON.....	Physique.
E. KAHANE.....	Chimie biologique.	J. ROUZAUD.....	Chimie.
J. J. MOREAU.....	Mécanique rationnelle.	Ch. SAUVAGE.....	Botanique.
		P. DUMONTET	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M ^{me} M. DE POUQUES.....	Botanique (C. S. U.).	H. ANDRILLAT	Astronomie.
P. MURAOUR	Géophysique appliquée.	P. DEMANGEON.....	Géologie.
M ^{me} M. LAFON.....	Mathématiques.	A. BONNET	Botanique.
M. MATTAUER.....	Géologie.	J. P. LAFON.....	Mathématiques.
G. TOURNÉ.....	Chimie.	C. DELOUPY	Physique.
L. EUZET	Zoologie (C. S. U.).	L. GRAMBAST	Botanique.
J. REMY	Géologie.	A. SAVELLI.....	Physique.
M ^{me} G. VERNET.....	Biologie animale.	H. CHRISTOL	Chimie.

MAITRES DE CONFÉRENCES

M ^{lle} N. PIREYRE	Botanique	A. BASSOMPIERRE.....	Physique.
M ^{me} Ch. DUBOUL-RAZAVET.	Géologie (C. S. U.).	A. MARTINEAU.....	Mathématiques.
E. GROUBERT	Physique.	R. MARTY.....	Physiologie animale.
M ^{me} H. GUASTALLA.....	Biologie physicochimique.	M. MAURIN.....	Chimie.
A. STEINER.....	Psychophysiologie.	J. J. SOULIER.....	Chimie (C. S. U.).
G. LAMATY.....	Chimie.	J. PARIS.....	Biologie animale (C. S. U.).
R. GAUFRES	Chimie.	P. MOLINO.....	Mathématiques (C. S. U.).
F. PROUST.....	Géologie.		

CHARGÉS D'ENSEIGNEMENT

LEFRANC	Mathématiques.	M ^{lle} A. BAILLETTE	Mathématiques (C. S. U.).
A. STURER.....	Mathématiques.		

SECRÉTAIRE PRINCIPAL : E. SIAU.

A MA FAMILLE



Digitized by the Internet Archive
in 2026



A MON MAITRE

MONSIEUR A. POTIER

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

A MADAME J. POTIER

MAITRE DE RECHERCHES

Ce travail a été effectué au laboratoire de M. le Professeur Potier.

Je tiens à exprimer à mon maître dévoué et à M^{me} Potier, Maître de Recherches, toute mon affectueuse reconnaissance pour leur constante sollicitude, leurs nombreux encouragements et l'aide précieuse qu'ils m'ont cessé de me prodiguer.

J'exprime mes vifs remerciements à M. le Professeur Rollet qui, au cours de mes recherches effectuées dans son laboratoire d'Alger, puis de la Sorbonne, s'intéressa toujours avec bienveillance à mes travaux et m'a fait le grand honneur d'accepter de participer au jury de cette thèse.

Je remercie également M. le Professeur Pistoulet qui m'a proposé le second sujet, ainsi que M. le Professeur Tourné qui a bien voulu juger ce travail.

Mes remerciements vont également à toute l'équipe du laboratoire de Chimie minérale « A », et plus particulièrement à D. Rousselet et A. Pavia pour le climat d'amabilité et l'esprit d'entraide qui ont rendu ma tâche plus aisée.

Étude des équilibres de phases de l'acide perchlorique anhydre et de ses solutions aqueuses (*)

par

Guy MASCHERPA,

Faculté des Sciences de Montpellier,
Chaire de Chimie minérale (Professeur A. Potier).

INTRODUCTION.

L'acide perchlorique est l'un des acides les plus forts ainsi qu'en témoigne le tableau suivant des $(pK_A)_{H_2O}-(pK_A)_S$ où les $(pK_A)_S$ correspondent à différents solvants [4].

	Acide.					
	$H_2S_2O_7$.	HCl.	$HClO_4$.	H_2SO_4	HCl.	HNO_3 .
$(pK_A)_{H_2O}-(pK_A)_S$	-11,7	-10	$\begin{Bmatrix} -9,9 \\ -8,6 \end{Bmatrix}$	-4	-3	-1

Il est avec l'acide nitrique et l'acide sulfurique, l'un des acides pour lesquels on a cherché à connaître quantitativement la composition réelle en molécules et ions des solutions aqueuses sur toute l'étendue des concentrations binaires.

Les études de spectrographie Raman quantitatives faites par Redlich, Holt et Bigeleisen [28] et par Hood, Redlich et Reilly [15] ont montré qu'il était encore largement dissocié à des concentrations élevées en acide. Ceci a été confirmé par des travaux de R. M. N. de Gutovsky et Saika [12], puis de Hood, Redlich et Reilly [15].

(*) Mémoire présenté à la Faculté des Sciences de Montpellier pour l'obtention du grade de docteur ès sciences physiques.

Il ne semble pas cependant qu'on soit arrivé à des conclusions aussi complètes que dans les cas de H_2SO_4 [46] et surtout HNO_3 [5].

Dans ce dernier cas on est allé jusqu'au bout du problème en considérant simultanément, les équilibres liquide-solide, les équilibres liquide-vapeur et des mesures de spectrographie Raman.

Or, le système $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ présente un intérêt particulier du fait de l'existence à l'état solide du monohydrate $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ identifié par Volmer [43] en 1924 comme étant le perchlorate d'hydronium H_3O^+ , ClO_4^- , par diffraction des rayons X.

On peut donc penser que la connaissance des composés d'addition entre H_2O et HClO_4 à l'état solide, celle de leur comportement en équilibre avec la phase liquide, ainsi que celle des équilibres liquide-vapeur, permettront de faire avancer le problème de l'acide perchlorique.

Dans une première partie est décrite une méthode sûre de préparation de quantités importantes d'acide perchlorique anhydre. La pureté de l'acide obtenu est étudiée. Un chapitre est réservé à la détermination des densités de cet acide entre -30 et $+30^\circ\text{C}$.

La deuxième partie est consacrée à l'étude des tensions de vapeur du binaire $\text{H}_2\text{O-HClO}_4$. Le diagramme obtenu est caractérisé par de très faibles tensions de vapeur au voisinage de la composition correspondant au monohydrate, dont la présence complique le problème. L'azéotrope correspond à une composition bien inférieure à celle du monohydrate.

La troisième partie constitue en fait, l'essentiel de ce travail, elle est consacrée aux équilibres liquides $\rightleftharpoons$ solides du binaire $\text{H}_2\text{O-HClO}_4$. Les résultats obtenus n'ont que peu de rapport avec ceux donnés dans la littérature actuelle.

La bibliographie, qui sera discutée en cours d'exposé, est relativement abondante, cependant une mention spéciale doit être faite des Mémoires suivants :

- Van Wyk [42] sur le système acide perchlorique-eau;
- Brickwedde [2], Mémoire relativement récent sur des équilibres liquide-solide en solution diluée;
- Rosolowski, Zinoviev [48], Mémoires parus en 1958 et 1961 dont je n'ai eu connaissance qu'en cours de travail, et qui portent principalement sur des équilibres liquide-solide entre le monohydrate et l'anhydride perchlorique;
- Trowbridge [41], Mémoires récents (1963 et 1964) qui m'ont imposé une publication de prise de date aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*.

C'est d'ailleurs la connaissance de travaux en cours en U. R. S. S. et aux U. S. A. qui m'a conduit à exposer rapidement mes résultats au fur et à mesure de leur obtention.

PREMIÈRE PARTIE.

PRÉPARATION ET DENSITÉS
DE L'ACIDE PERCHLORIQUE ABSOLU.

I. — PRÉPARATION DE L'ACIDE PERCHLORIQUE ABSOLU [48].

Toutes les préparations insistent sur les dangers inhérents à l'acide perchlorique absolu, en particulier sur les possibilités d'explosion au contact des composés organiques.

A ce type de réaction se superpose un deuxième risque important dû au fait qu'à moins de précautions particulières sur lesquelles nous reviendrons, HClO_4 liquide se décompose avec le temps. L'un des produits de décomposition est le dioxyde de chlore qui donne des solutions fortement colorées (rouge sang) et qui est sensible à la lumière, à la température et au choc.

Ceci explique que les préparations proposées portent toujours sur de faibles quantités de produits (1 g ou moins).

Une amélioration progressive de la préparation décrite ici m'a permis d'arriver à produire en une seule manipulation 30 g d'acide.

Avant sa description, le principe des préparations antérieures est rappelé.

Préparations antérieures.

Toutes ont pour principe :

— soit le déplacement de l'acide relativement volatil qu'est HClO_4 de l'un de ses sels par l'acide sulfurique non volatil;

— soit la déshydratation d'acide perchlorique dilué par un acide avide d'eau.

Au premier groupe appartiennent les préparations de Vorlander et Schilling [44] et Michael et Conn [21] qui opèrent directement à partir de perchlorate de potassium et d'acide sulfurique, puis distillent sous pression réduite.

Linde [17], Goehler [10] préconisaient une simple distillation sous un vide de quelques millimètres de mercure de mélange sulfoperchlorique très riche en acide sulfurique. Smith [37] remplaçait l'acide sulfurique par un oléum. Dans toutes ces opérations la pression était de quelques millimètres de mercure (de 2 à 10).

Zinoviev [48] et ses collaborateurs ont préparé l'acide perchlorique anhydre par déshydratation de solution aqueuse au moyen de SO_3 et P_2O_5 , l'acide anhydre était ensuite distillé sous vide.

Principe de la préparation actuelle.

Cette préparation est apparentée à celle du deuxième groupe et les deux acides utilisés sont des produits commerciaux courants. Cependant, la distillation simple est remplacée par une rectification, ce qui permet d'abaisser le rapport $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O}}$ et d'augmenter le rendement.

Par ailleurs, elle se fait sous 70 à 100 mm de mercure, ce qui permet d'augmenter la production horaire. L'acide est obtenu rigoureusement anhydre et incolore avec une grande sécurité.

Description de l'appareil.

Il est reproduit sur la figure 1.

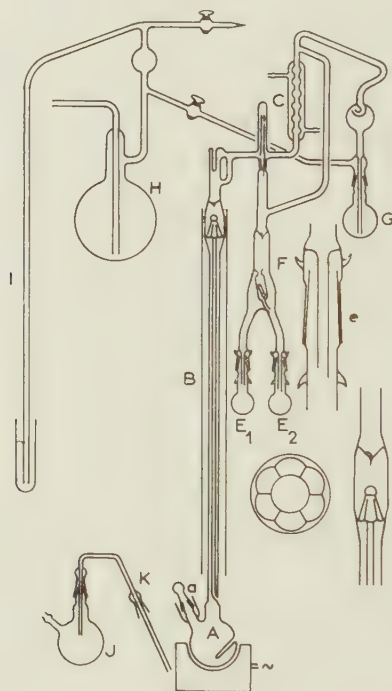


Fig. 1.

La colonne à rectifier proprement dite, est constituée :

a. d'un bouilleur (A), ballon de 500 ml, muni d'un dispositif d'alimentation et de vidange (J, K) et chauffé à l'aide d'un chauffe-ballon de puissance maximale 400 W ajustable par alternostat;

b. d'une colonne à rectifier (B) du type à film tombant de 70 cm de hauteur, constituée de deux tubes concentriques d'espace annu-

laire 1,5 mm (diamètre intérieur du tube extérieur : 8 mm; diamètre extérieur du tube intérieur : 5 mm). Ce dernier est porteur, à sa partie supérieure, d'un chapeau répartiteur qui distribue le reflux sur la paroi interne du tube externe.

Le corps de la colonne est isolé thermiquement de l'ambiance, d'une façon suffisante par un tube de verre de diamètre 35 mm;

c. d'une tête de colonne munie d'un réfrigérant à boules (C) assurant la condensation totale des vapeurs, et d'un dispositif de reflux dont l'essentiel est la partie mâle d'un petit rodage percé à hauteur convenable d'un petit trou par où s'écoule le distillat. Le taux de reflux convenable est voisin de 1;

d. d'un dispositif de réception comportant trois ballons ou tubes (E_1), (E_2), (E_3) et un tube entonnoir (F) solidaire d'un barreau de fer doux qu'on oriente de l'extérieur à l'aide d'un aimant permanent;

e. d'un dispositif de régulation de pression comportant un piège à acide sulfurique (G) et un ballon (H) de 3 l, servant de volume tampon et isolant la colonne à rectifier d'une trompe à eau qui permet d'obtenir la pression réduite désirée qu'on mesure à l'aide du manomètre à mercure (I).

L'intérieur de la colonne à rectifier est rigoureusement à l'abri de l'humidité. L'appareil, soudé presque partout, ne comporte que quatre rodages protégés :

— le rodage (a) de la chaudière nécessaire à son remplissage et à sa vidange est muni d'une gaine et noyé dans l'acide sulfurique;

— les rodages (e_1), (e_2) et (e_3) de réception, sont graissés à l'acide sulfurique et munis d'une collerette empêchant tout entraînement d'acide sulfurique dans les récepteurs.

Description d'une préparation.

Séchage de l'appareil. — Généralement, on travaille sur un appareil n'ayant pratiquement pas eu de contact avec l'atmosphère. Cependant, dans le cas contraire, on doit d'abord le purger de toute trace d'humidité. Pour cela, on y fait circuler pendant approximativement 1 h, un courant d'air séché sur gel de silice (hauteur de silice : $h = 70$ cm).

Charge. — On introduit ensuite dans le bouilleur A une charge de 250 ml d'une solution constituée de $1/4$ d'acide perchlorique à 65 % en volume et de $3/4$ d'acide sulfurique à 95 %.

Rectification. — On fixe la pression à 7 cm de mercure (cette pression n'est pas critique, elle peut atteindre en effet 10 cm). On met en chauffe et l'on élève progressivement la température. La solution commence à bouillir vers 150°C. Sa température croîtra ensuite en cours de distillation.

Les vapeurs atteignent progressivement le haut de la colonne et la température de tête de colonne se fixe (43°C sous 7 cm de mercure et 52°C sous 10 cm).

Les premières gouttes recueillies dans un premier ballon sont généralement teintées en jaune par le dioxyde de chlore.

Dès que le distillat coule parfaitement clair, le tube entonnoir (F) est orienté vers un second récepteur qui est refroidi dans un bain glace + eau. On arrête la réception dans ce second ballon, juste avant la montée brusque de la température de tête de colonne qui caractérise la fin du passage de HClO_4 anhydre. L'approche de ce changement est signalé par un *ralentissement* de la rectification.

L'acide obtenu est immédiatement utilisé après arrêt de la colonne et remise à pression atmosphérique.

Le résidu qui contient toujours environ 5 % en poids d'acide perchlorique est soutiré au moyen du dispositif (J, K) à l'aide d'une trompe à eau.

REMARQUES.

— *Sur le choix des dispositifs* : La colonne à film tombant a été préférée aux colonnes à garnissage en raison de sa faible retenue souhaitable à cause des quantités relativement faibles de distillat recueillies, et aussi pour des raisons de sécurité. Pour ces mêmes raisons, le dispositif de reflux ne doit comporter ni conduit de retour de section important, ni cuvette au niveau du rodage réglant le reflux.

— *Sur le choix des conditions de la préparation* : L'expérience a montré que le meilleur acide, c'est-à-dire le plus blanc, était obtenu pour une pression comprise entre 7 et 10 cm de mercure. On peut penser que cette zone optimale correspond à une pression suffisamment élevée pour ne pas favoriser outre mesure la décomposition thermique.

— *Solutions initiales et produits finaux* : Le choix des solutions optimales aurait pu se faire sans difficulté si le ternaire d'ébullition $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ avait été connu entre 7 et 10 cm de mercure. Il n'en est pas ainsi.

On a donc cherché à localiser la fin de distillation de HClO_4 absolu. Pour cela, on a poursuivi des distillations de solutions diverses jusqu'à la montée de la température en tête de colonne et l'on a dosé les solutions finales.

La figure 2 résume les résultats. La courbe de faite azéotropique sépare le domaine en deux parties. La partie de droite correspond à l'extraction possible de HClO_4 anhydre.

La droite AB rend compte des solutions initiales d'acide sulfurique concentré du commerce et d'acides perchloriques classiques du commerce.

Les droites C, M, P sont les droites de mélanges donnant les proportions de produits finaux P (distillat) et C (résidu) de chaudière qu'on peut espérer d'un mélange M. Elles donnent les compositions des points C.

Il est clair que la distillation devient moins intéressante lorsque dans les solutions initiales la proportion en acide sulfurique à 95 % tombe au-dessous de 60 %, c'est-à-dire lorsque le rapport des volumes $\frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{HClO}_4}$ tombe au voisinage de 1/1.

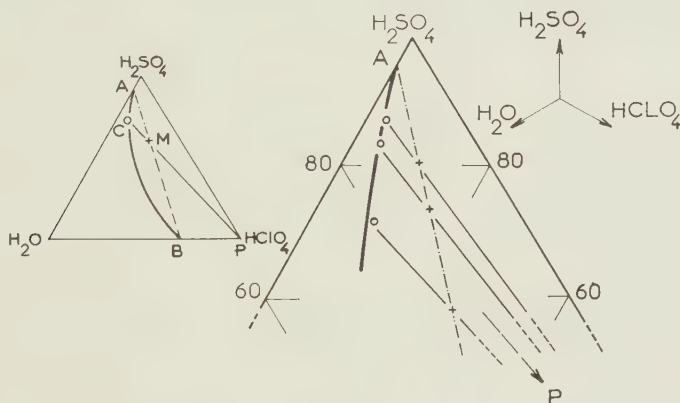


Fig. 2.

En fait, on a jugé convenable de se contenter d'un rapport 3/1 qui reste bien inférieur à tous ceux choisis par mes prédécesseurs cités ci-dessus. Dans ces conditions, le résidu de chaudière contient 5 % HClO_4 , 82 % H_2SO_4 , 13 % H_2O en poids, et l'on extrait pratiquement plus des 2/3 de l'acide perchlorique.

Résultats analytiques concernant l'acide.

Le produit obtenu a été étudié :

- du point de vue analytique;
- du point de vue reproductibilité de ses propriétés.

Méthode de dosage. — La méthode décrite ici a été utilisée dans l'étude de l'acide absolu d'une part et dans tous les dosages de solutions concentrées de ce travail.

C'est une acidimétrie classique par une soude normale décarbonatée selon Kohltoff et en présence de rouge de méthyle.

Le point délicat réside dans la mise en solution des acides.

L'acide à analyser est recueilli dans de petits tubes pyrex à bouchon rodé s'adaptant directement aux ballons récepteurs.

Ces tubes sont munis à leurs parties inférieures d'une ou deux petites pointes effilées.

Les échantillons sont de 2 à 3 g. Ils sont dissous dans 400 ml d'eau (becher de 600 ml) par immersion des tubes et cassage d'une de ses pointes.

La dissolution est très exothermique mais il n'y a pratiquement ni perte ni décomposition.

Résultats analytiques. — Dans dix expériences successives portant sur des distillats différents, on a simultanément effectué des dosages et des mesures de densités à 25°C. Les résultats sont les suivants :

	Expériences.					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Poids (HClO_4 %),	99.98	99.91	100.00	100.02	99.99	99.96
Densité (d_{4}^{25}),	1.7608	1.7611	1.7608	1.7607	1.7608	1.7607

Le titre moyen est de 99.98 % avec une erreur apparente de ± 0.03 . On peut penser que ce résultat indique simplement que la pureté du produit obtenu est supérieure à ce que peut donner la sensibilité de la méthode analytique.

La concordance des mesures de densité est une meilleure assurance de la reproductibilité des échantillons que les dosages acidimétriques même précis.

Autres résultats. — L'acide obtenu est rigoureusement incolore, mais ceci est subjectif. On n'a pas pu y détecter de traces de produits réduiteurs indiquant la présence, même très faible de produits de décomposition.

Cependant, un autre test de pureté est apporté par l'étude quantitative qui a pu être faite des équilibres liquide-solide au voisinage de HClO_4 anhydre. On a le droit de dire qu'on a un produit chimique pur.

Comportement remarquable de HClO_4 .

En terminant ce chapitre, il faut revenir sur le problème de la décomposition de HClO_4 . Une partie des préparations a été faite dans des locaux éclairés par des tubes fluorescents. Il a fallu rapidement remplacer ceux-ci par un faible éclairage luminescent. La décomposition de HClO_4 s'est alors trouvée considérablement ralentie.

11. DENSITÉS DE L'ACIDE PERCHLORIQUE ANHYDRE (ENTRE -30 ET $+30^\circ\text{C}$).

On a considéré qu'il était indiqué de déterminer les densités de l'acide perchlorique anhydre pour deux raisons :

— d'abord parce que celles-ci n'avaient jamais été déterminées pour le produit anhydre lui-même;

— ensuite parce que cela constituait un test de reproductibilité des acides préparés par la méthode décrite précédemment.

En fait on ne dispose à l'heure actuelle que des mesures effectuées par Rosolovsky, Zinoviev et Prokorov [36] qui portent sur le binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}_2\text{O}_7$ et à travers lesquelles on peut interpoler des densités de l'anhydride qui seront discutées en fin de chapitre.

Le domaine de température que j'ai exploré va de -30 à $+30^\circ\text{C}$. Ceci résulte du fait qu'au-dessus de 30°C , HClO_4 commence à se décomposer et qu'en dessous de -30°C il n'y a plus de liquide étalon convenable.

Appareils et méthodes.

Appareils, remplissage et mesure. — Deux pycnomètres A. S. T. M. en U de « Verre et Technique » ont été utilisés après avoir été convenablement modifiés (fig. 3). Leur capacité est d'environ 4 ml. Leurs deux branches latérales sont finement graduées sur une hauteur de 8 cm.

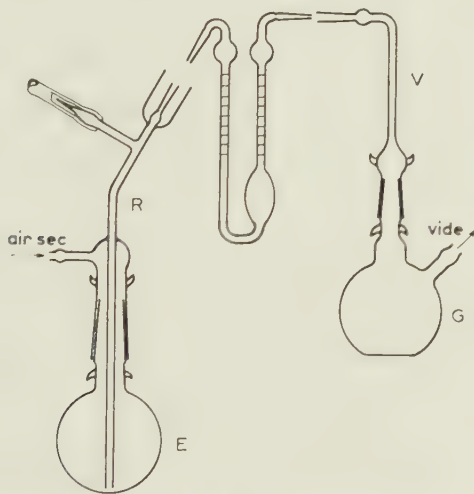


Fig. 3.

On y a adapté deux rodages B 5 Quickfit permettant de les connecter aux dispositifs de remplissage et de vidange. Ils permettent aussi de les boucher en cours de pesée, de mise en équilibre thermique et de mesure. Ceci évite toute contamination par l'humidité atmosphérique.

Pour remplir le pycnomètre, le ballon E de 50 ml, dans lequel a été directement recueilli l'acide pendant la rectification est adapté au tube de remplissage R lui-même relié au pycnomètre. L'autre côté du pycnomètre est au contact d'un ballon de garde G de 100 ml par l'intermédiaire du tube de vidange V.

On aspire l'acide par l'intermédiaire du ballon de garde et d'une colonne à gel de silice.

Le tube de remplissage est muni d'une gaine protectrice du rodage garnie d'acide sulfurique et de deux petits tubes reliés à deux barboteurs à acide sulfurique. Le premier de ces tubes, ouvert, sert à maintenir la pression atmosphérique dans le ballon E pendant toutes les opérations de remplissage et de vidange. Le second est au début fermé par une pointe étirée qu'on casse en fin de remplissage afin d'éviter tout phénomène de siphonnage en retour.

Le seul contact avec l'humidité de l'air se produit au moment où l'on débranche le ballon récepteur de la colonne à rectifier pour l'adapter à l'ensemble pycnométrique.

Le pycnomètre rempli et pesé est introduit dans un thermostat réglé au $1/20$ de degré. Deux thermostats ont été utilisés (voir solubilités).

On peut alors tracer la courbe niveau de ménisque-température pour une masse déterminée d'acide.

Résultats.

Les graduations des pycnomètres ont été étalonnées en référence aux densités de l'eau et du mercure.

Les courbes niveau de ménisque-température correspondant à des poids différents de liquide étalon sont tracées et l'on en déduit les droites isothermes donnant la masse de liquide étalon en fonction de la graduation (A. Potier [25]).

Le recoupement des étalonnages mercure et eau a été vérifié en déterminant les densités du mercure à 5 et 10°C , à l'aide de l'étalonnage eau. Les valeurs trouvées diffèrent de celles données dans les *International Critical Tables*, respectivement de 0,0002 et 0,0003.

Les densités corrigées de la poussée de l'air et rapportées à celle de l'eau à 4°C sont alors calculées par la formule classique.

Le tableau I donne les densités rapportées à celles de l'eau à 4°C , et les volumes molaires de HClO_4 en fonction de la température.

TABLEAU I.
Densité de HClO_4 .

	$t^{\circ}\text{C}$.						
	-30.	-25.	-20.	-15.	-10.	-5.	0.
$d_4^t \dots$	1,8654	1,8561	1,8468	1,8373	1,8278	1,8181	1,8084
$V_M \dots$	53,856	54,126	54,400	54,681	54,951	55,258	55,554

	$t^{\circ}\text{C}$.					
	5.	10.	15.	20.	25.	30.
$d_4^t \dots$	1,7988	1,7892	1,7800	1,7703	1,7608	1,7509
$V_M \dots$	55,851	56,150	56,44	56,749	57,056	57,378

Chaque valeur a été déduite d'au moins trois déterminations provenant d'échantillons différents. Six échantillons ont été utilisés pour l'étude à 20°C.

On peut interpoler dans ces mesures une formule parabolique :

$$d'_4 = 1,8084 - 1,90810^{-3}t - 2 \cdot 10^{-7}t^2,$$

autour de 0° :

$$d'_4 = 1,8084 (1 - 1,0551 \cdot 10^{-3}t).$$

Le coefficient de dilatation est alors

$$\alpha = 1,0551 \cdot 10^{-7}.$$

Comparaison avec d'autres résultats.

Le résultat à 20°C est en désaccord avec la valeur donnée par Van Wyk, $d^{20} = 1,7676$, mais il faut noter que toutes les autres valeurs des densités relatives aux solutions aqueuses diluées d'acide perchlorique indiquées par cet auteur, sont plus faibles de 0,0030 que les données récentes de Brickwedde (1949).

Par ailleurs, mes déterminations interpolent convenablement ce qu'on peut déduire pour HClO_4 des courbes isothermes $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}_2\text{O}_7$ obtenues par Zinoviev et coll. (*loc. cit.*) et relativement peu précises.

Interprétation.

On peut tirer quelques conclusions sur l'agrégation des liquides en se référant à leur coefficient de dilatation cubique. L'ordre de grandeur pour HClO_4 est normal. Il se place relativement bien dans la série suivante :

Composé.								
	Alcool amylique.		HClO_4 .	NNO_3 .	Alcool éthylique.	CCl_4 .	C_6H_6 .	CHCl_3 .
$\alpha \cdot 10^3, \dots$	0,558	0,902	1,055	1,110	1,12	1,236	1,237	1,273

à laquelle on doit joindre :

	$\alpha \cdot 10^3$
$\text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots$	0,207
$\text{HF} \dots \dots \dots$	2,25

On sait que ces deux derniers résultats sont dus dans le cas de l'eau aux effets contraires de l'effondrement d'une structure ouverte et de l'agitation thermique provoquant la rupture des liaisons hydrogène, et dans le cas de HF anhydre à une dépolymérisation du type $(\text{HF})_n \rightleftharpoons n\text{HF}$.

Rien de tel ne se produit donc pour HClO_4 qui se place au contraire très normalement *dans une série où la liaison hydrogène ne joue pas un rôle excessif*. Il n'est alors pas inattendu de le trouver voisin des alcools et de HNO_3 et plus éloigné de H_2SO_4 très fortement lié à l'état solide. Il est par contre assez différent de celui des composés sans liaison hydrogène.

DEUXIÈME PARTIE.

TENSIONS DE VAPEURS DANS LE BINAIRE ACIDE PERCHLORIQUE-EAU.

Les mesures d'équilibre liquide-vapeur amènent souvent des renseignements intéressants sur le comportement de la phase liquide. On sait qu'elles conduisent à des déterminations d'activité qu'on peut ensuite tenter d'interpréter par des voies diverses.

Dans le cas particulier des solutions $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$, la détermination de courbes d'équilibre liquide-vapeur isobares ou isothermes se heurte à de grosses difficultés. Mais les courbes de tensions totales suffisent à une première étude des activités parce que les phases vapeurs sont constituées selon le domaine étudié presque uniquement d'eau ou presque uniquement d'acide.

Le problème de ces équilibres n'a été que peu abordé. Van Wyk [42] en distillation différentielle a étudié les équilibres liquide-vapeur sous pression atmosphérique de 0 à 72,4 ° poids HClO_4 (31,96 ° moles) et sous 18 mm de mercure de 70,5 à 100 % poids (30 à 100 % moles).

Plus récemment, Pearce et Nelson (1933) [23] ont employé la méthode dynamique de mesure de tension de vapeur jusqu'à des solutions 12 M (17,8 % moles), cependant que Robinson et Baker (1945) [30] préféraient la méthode isopiétique de Robinson pour des solutions allant jusqu'à 16 M (22,4 % moles), aucune de ces mesures isobares et isothermes ne constitue une investigation sur toute l'étendue des concentrations.

J'ai tenté d'utiliser la méthode de détermination des tensions totales équititres utilisée par A. Potier dans l'étude des systèmes $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4$ [24]. Elle consiste à tracer les courbes de tensions équititres en fonction de la température puis à interpoler dans le réseau ainsi obtenu les courbes isothermes des tensions totales.

Malgré une analogie apparente entre les systèmes $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$, le premier système est en fait, plus difficile à étudier.

D'une part, dès 20°C l'acide perchlorique se décompose assez fortement dans le temps, même à l'obscurité, et d'autre part, son monohydrate ne fond qu'à 50°C . Dans ce domaine de température, un diagramme isotherme des tensions de vapeur comprendra des équilibres liquide-vapeur et des équilibres liquide-solide-vapeur.

Ceci se complique du fait, signalé par Van Wyk, de l'existence d'un azéotrope à très faible tension de vapeur.

Pour toutes ces raisons, nous avons été conduits à faire deux types de mesure :

1° de l'eau pure jusqu'aux solutions aqueuses à 20 % en moles en HClO_4 , les mesures de tensions totales ont été déterminées de 20 à 50°C à l'aide de l'isoteniscope de Menzies modifié;

2° de 20 à 100 % moles ces mesures ont été déterminées de 0 à 25°C seulement avec un tensiomètre dont le manomètre est protégé des vapeurs corrosives.

III. — MÉTHODES EXPÉRIMENTALES D'ÉTUDE DES TENSIONS TOTALES.

Les deux appareils utilisés sont basés sur la méthode de mesure statique des tensions de vapeur.

En pratique, la difficulté inhérente au principe de ces appareils est le dégazage des solutions ou des mélanges hétérogènes solide-liquide avant la mesure.

A. — TENSIONNÉTRIE DES SOLUTIONS PEU AGRESSIVES.

Dans le domaine de concentrations compris entre 0 et 20 % moles HClO_4 , la phase vapeur est pratiquement de la vapeur d'eau. On peut donc utiliser jusqu'à des températures relativement élevées (50°C) un appareillage où le manomètre est relativement peu protégé.

Isoteniscope modifié.

L'appareil utilisé est un isoteniscope de Menzies ([38], [13]) modifié (fig. 4).

Le petit ballon (a) muni d'un appendice (z), est soudé à un manomètre en U (b). (a) et (b) sont dans une enceinte thermostatée. La branche droite de (b) est surmontée d'un réfrigérant (c). L'ensemble (a), (b), (c) solidaire peut pivoter autour du rodage (d) graissé à la Voltalef.

Le vide est assuré par une pompe à palettes et une trompe à mercure protégée des vapeurs perchloriques par des pièges à azote liquide. Sur ce circuit de vide sont en outre branchés, un réservoir ballast d'air sec (*e*) et un manomètre à mercure (*f*).

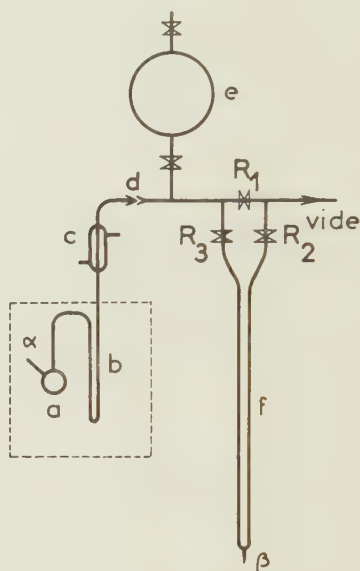


Fig. 4.

Mesure des tensions de vapeur.

Ces mesures sont faites de la manière suivante :

Le ballon (*a*) est à demi rempli de la solution à étudier par siphonnage à travers le tube α qui est ensuite scellé. On gèle l'échantillon dans de l'azote liquide puis l'appareil est mis sous vide. Le dégazage s'opère au réchauffement jusqu'à fusion totale. Cette opération est renouvelée quatre fois. On gèle à nouveau puis on ferme R_1 et l'on réchauffe l'ensemble à 0°C.

Par rotation autour du rodage on remplit le tube en U à mi-hauteur avec le liquide à étudier lui-même. Le tensiomètre est prêt.

Le bain thermostaté est alors placé et sa température est amenée à la valeur désirée, cependant que le condenseur (*c*) est maintenu à une température inférieure à celle du bain. La pression est plus faible du côté (*c*) que du côté (*a*). Le robinet R_1 est alors ouvert et les pressions sont égalisées au moyen de l'air du ballast (*e*). La tension de vapeur est lue au manomètre à mercure à l'aide d'un cathétomètre au 1/100 de millimètre.

La température du thermostat est ensuite élevée, les pressions sont rééquilibrées, etc. Il est donc ainsi possible de tracer point par point la courbe des tensions équititres $p = p_x(T)$.

Les températures sont connues au $1/20$ de degré. Les corrections de ménisque sont faites sur les lectures manométriques.

B. — TENSIO MÉTRIE DES SOLUTIONS AGRESSIVES.

L'appareil décrit a été utilisé d'une part pour la détermination des tensions de vapeur de l'acide anhydre et de ses solutions concentrées depuis 20 % moles en HClO_4 , et d'autre part, afin de vérifier les déterminations effectuées à l'aide de l'appareillage précédent.

La mesure de ces tensions totales de solutions concentrées est beaucoup plus complexe que celle des solutions précédentes.

Ceci dépend :

- de la présence d'un domaine d'existence à l'état solide du perchlorate d'hydronium;
- de l'agressivité considérable des vapeurs; à ces concentrations, ce sont pratiquement des vapeurs d'acide perchlorique.

Description de l'appareillage.

La figure 5 représente l'appareil utilisé.

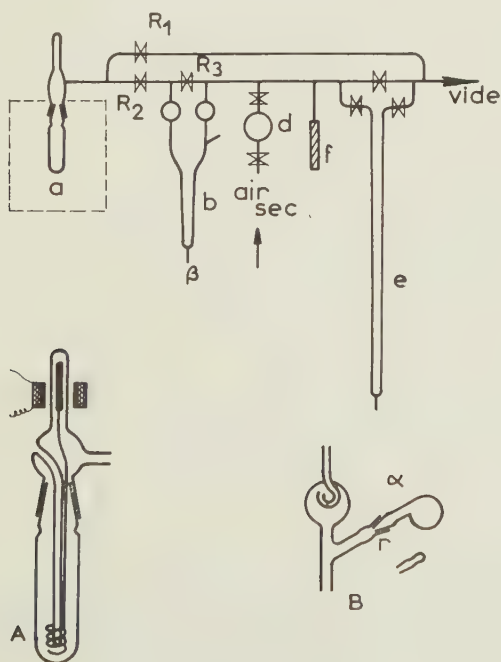


Fig. 5.

Le tube laboratoire (a) détaillé en (A) et immergé dans le thermostat (e), se compose d'un tube de section $\phi = 25$ mm, à joint rodé n° 3. Il est muni d'un agitateur magnétique.

Il faut en effet, souligner que l'agitation interne a une importance considérable dans la détermination des tensions totales des solutions, et encore bien plus dans le cas des mélanges hétérogènes solide-liquide.

Une gaine pour thermocouple, plonge à l'intérieur du tube laboratoire (couple cuivre-constantan).

Deux robinets R_1 et R_2 permettent de relier le tube laboratoire, soit directement au vide (trompe à mercure, pompe et piège à azote liquide), soit à l'ensemble de mesure des pressions.

Celui-ci comprend :

- un tube en U (b) rempli à mi-hauteur de fluorolube (zones concentrées) ou de phtalate de butyle (zones diluées). Le fluorolube résiste mieux aux attaques perchloriques mais il est moins mobile;
- un réservoir d'air sec (d);
- un manomètre à mercure (e);
- une jauge Pirani (f).

Remplissage du tube en U (b) avec le fluorolube et le phtalate de butyle.

L'appareillage destiné au remplissage du tube en U (b) est représenté sur la figure 5 B. C'est un ballon de 50 cm³ contenant le liquide manométrique branché sur la partie supérieure du tube au moyen d'un rodage n° 1.

Le vide étant fait dans l'appareil, le liquide manométrique légèrement chauffé est dégazé.

Le tube en U (b) est ensuite rempli par simple rotation du ballon autour du rodage (r). Sa vidange est réalisée en brisant la pointe effilée.

Mesure des tensions de vapeur.

Le tube-laboratoire pouvant s'adapter sur la colonne à acide perchlorique, les échantillons sont préparés directement dans le tube-laboratoire, les contacts avec l'humidité atmosphérique sont ainsi réduits au minimum.

Les dégazages de l'échantillon sont effectués comme précédemment, mais cette fois par l'intermédiaire du robinet R_1 , l'ensemble de mesures des pressions est ainsi à l'abri de toute attaque perchlorique.

Lors des dégazages dans la zone des équilibres liquide-solide-vapeur, il faut prendre soin à chaque fois de faire fondre totalement le perchlorate d'hydronium. Une dizaine de dégazages étaient parfois nécessaires

avant les mesures de tension de vapeur proprement dites. Celles-ci étaient alors menées comme précédemment au réchauffement.

Après chaque mise en équilibre, les pressions sont égalisées de part et d'autre du tube en U (b), les mesures de pressions sont alors faites au manomètre à mercure.

Pour les régions de très faibles pressions, ces dernières étaient déterminées directement en mesurant dans le tube en U (e), la dénivellation du liquide manométrique dont on a déterminé la densité.

IV. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. DISCUSSION.

A. — ACIDE ANHYDRE.

Tension de vapeur. Corrélation.

Les tensions de vapeur de l'acide anhydre ont été déterminées par cinq séries d'expériences sur des échantillons pratiquement incolores et à des températures comprises entre 0 et 25°C. Ces mesures ont été effectuées avec l'appareillage n° 2.

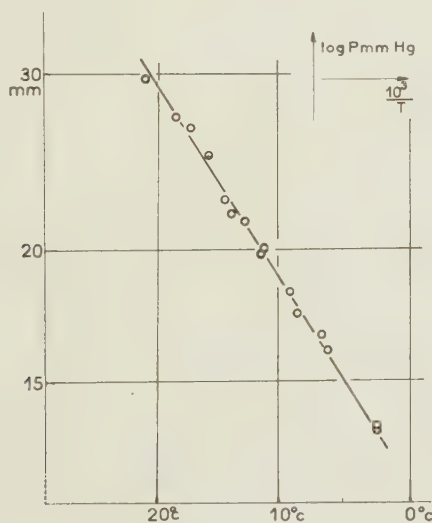


Fig. 6.

Elles sont reproduites dans la figure 6 où sont portés les logarithmes des pressions en millimètres de mercure en fonction de l'inverse des températures absolues comme cela se fait traditionnellement.

Les points expérimentaux présentent une dispersion non négligeable (dans certains cas près de 1 mm de mercure pour 20 mm). Ces écarts

sont nettement supérieurs à ceux obtenus, par exemple par A. Potier pour l'acide nitrique. Ceci est dû sans doute, à la décomposition thermique de l'acide perchlorique anhydre en phase gazeuse, plus importante que celle de l'acide nitrique et impossible à éviter.

Il est d'ailleurs impossible d'affirmer que le « fluorolube » est strictement inattaqué par les vapeurs perchloriques, de plus sa viscosité est une source d'erreurs lorsque les pressions à mesurer sont basses.

La meilleure interpolation linéaire entre les points expérimentaux, a été obtenue par la méthode des moindres carrés et a pour expression

$$\log P = 6,947 - \frac{1607}{T}.$$

Enthalpie de vaporisation.

L'expression précédente peut se réécrire :

$$\ln P = - \frac{(\Delta h_v)_{273,15}^{298,15}}{RT} + \text{Cte},$$

$(\Delta h_v)_{273,15}^{298,15}$ est l'enthalpie molaire de vaporisation entre 0 et 25°C et sous la tension propre du système,

$$(\Delta h_v)_{273,15}^{298,15} = 7\,350 \pm 100 \text{ cal. mole}^{-1}.$$

Discussion.

Ces mesures sont les premières effectuées systématiquement sur l'acide absolu. Des trois points indiqués par Van Wyk (18 mm Hg, 16°C), Vorlander et Schilling (56 mm Hg, 39°C) et Hantzsch (760 mm Hg, 130°C) [14], le premier est certainement faux, les deux autres s'accordent assez bien avec mes mesures.

On notera les lectures très approximatives faites en tête de colonne lors de distillations préparatives (70 mm Hg, 43°C; 90 mm Hg, 49°C; 100 mm Hg, 52°C).

A la précision de ces mesures et d'une extrapolation, on peut dire que l'équation des pressions trouvée est correcte, il faut éliminer de façon absolue la mesure de Van Wyk.

En outre, la valeur de l'enthalpie de vaporisation est confirmée. Elle est sans rapport avec celle que Trowbridge et Westrum [41] $(\Delta h_v = 8\,850 \text{ cal. mole}^{-1})$ avaient déduite des deux mesures de Van Wyk et de Vorlander et Schilling et utilisée pour une détermination précise d'entropie du gaz HClO_4 . La température d'ébullition sous pression normale extrapolée à partir de nos mesures de tension de vapeur est de 112°C.

Exploitation théorique.

Tension de vapeur. — Les tensions de HClO_4 sont plus faibles que celles de HNO_3 , suivant la température elles sont plus fortes ou plus faibles que celles de l'eau; l'ordre de grandeur est en tous cas le même. Elles sont considérablement plus élevées que celles de H_2SO_4 et H_3PO_4 . Une fois de plus (*voir* densités), HClO_4 se place parmi les composés où la liaison hydrogène ne conduit pas à des associations aussi rigides que pour H_2SO_4 et H_3PO_4 .

Entropie de vaporisation. — En admettant que l'enthalpie de vaporisation varie peu à température croissante (en fait elle ne peut que décroître), on arrive à une constante de Trouton de l'ordre de 19,6. On constate alors que HClO_4 se place parmi les liquides peu associés.

Tout ceci confirme la faible association de HClO_4 par liaison hydrogène mais néanmoins n'infirme pas l'existence de celle-ci. Ceci est en accord avec les mesures de densités.

B. — LES SOLUTIONS.

Méthode d'étude. Impératifs thermodynamiques.

J'ai indiqué plus haut le principe de cette étude.

Le but est la détermination des isothermes $P_T = P_T(x)$ des tensions totales (*fig. 7*).

On y est arrivé en déterminant expérimentalement des équitites $P_x = P_x(T)$ qui dans un diagramme $\log P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ sont pratiquement des droites (A. Potier [24], *fig. 8 et 9*) et en coupant le réseau des droites ainsi obtenu par des verticales à température constante.

Dans le cas particulier présent les diagrammes des figures 7 et 8 sont relativement complexes du fait de la présence du monohydrate à l'état solide dans une partie du domaine étudié. Les droites de l'une et les courbes de l'autre, sont limitées par les projections, dans les plans P, x et P, T , de la courbe $P = P(T, x)$ qui correspond à l'équilibre triphasé monovariant.

La troisième projection de $P = P(T, x)$ est la courbe $T = T(x)$ de liquidus autour du monohydrate (*fig. 16*).

On démontre en thermodynamique que la courbe $P = P(T, x)$ est continue au composé défini ainsi que ses trois projections, et que l'isotherme correspondant à la température de fin de fusion du composé

défini est tangente à la courbe d'équilibre triphasé au point correspondant à cette composition. C'est ce qui a été trouvé. Donc les courbes obtenues satisfont aux impératifs thermodynamiques.

Résultats expérimentaux.

Dans la figure 7 sont reproduits en traits pleins, les isothermes correspondant aux expériences, et en pointilles, les extrapolations. La figure 8 donne le réseau des équititres de 25 à 100 % moles HClO_4 .

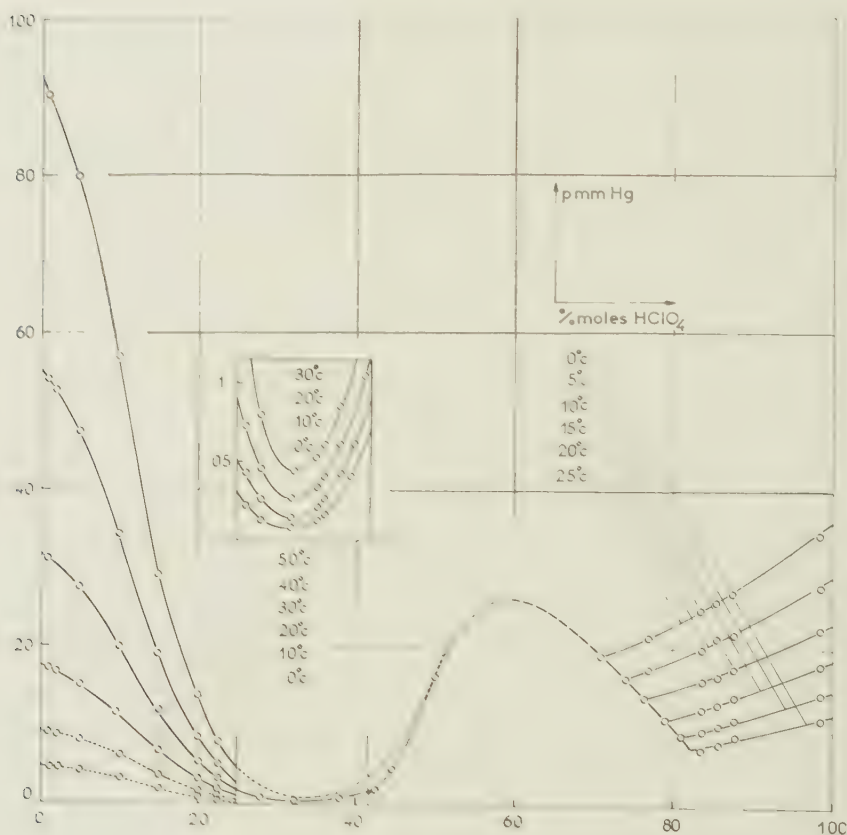


Fig. 7.

— — — Courbes extrapolées.

Jusqu'à 25 % moles HClO_4 les expériences ont été faites de 15 à 50°C avec l'appareil n° 1. Avec le même appareil, dans le domaine de l'azéotrope, les résultats sont imprécis (dégazages difficiles), on a donc utilisé

l'appareil n° 2, tout comme dans la zone concentrée, et l'on a travaillé de 0 à 25°C.

On constate qu'il y a quatre domaines principaux :

- les solutions diluées (jusqu'à 25 % moles HClO_4);
- la région de l'azéotrope;
- le domaine de l'équilibre triphasé;
- la zone des solutions concentrées.

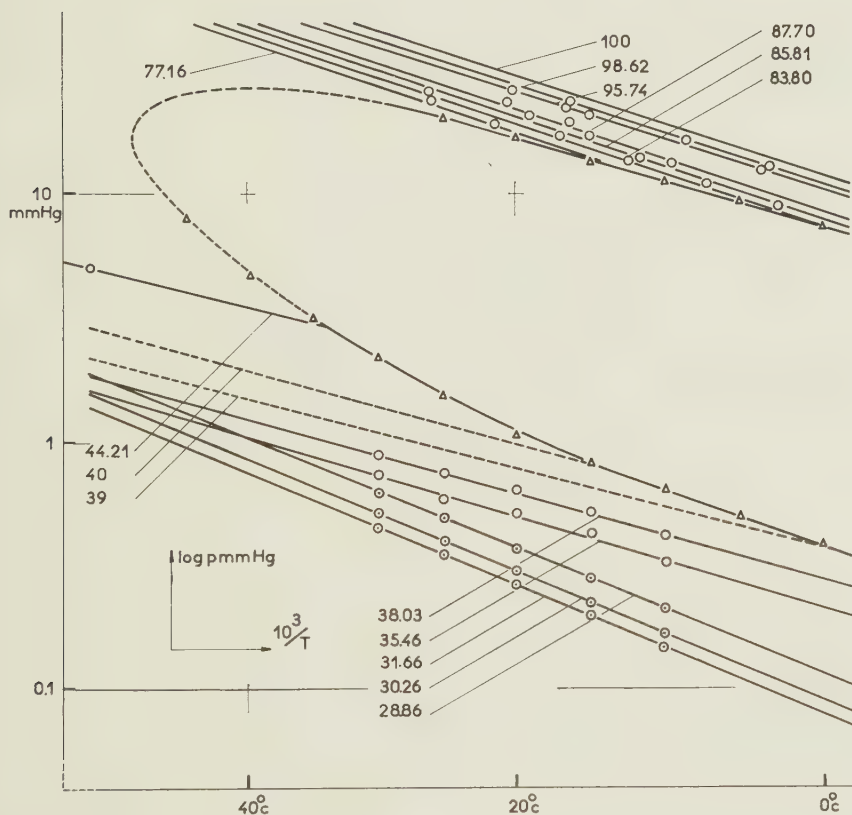


Fig. 8.

— — — Courbes extrapolées.

Solutions diluées. — Les mesures ont été faciles et précises. Les tensions sont essentiellement des tensions de vapeur d'eau. La figure 9 donne le réseau des équilibres.

Les résultats finaux interpolés sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Tensions totales zone diluée.

T°C.	% moles.								
	0.	1.	2.	5.	10.	15.	20.	25.	30.
0...	4,58	4,52	4,47	4,22	3,16	1,90	0,87	0,28	0,09
10...	9,22	9,13	8,91	8,18	6,18	3,63	1,68	0,57	0,17
20...	17,53	17,32	17,00	15,35	11,17	6,80	3,07	1,00	0,22
30...	31,82	31,23	30,46	27,60	19,97	11,91	5,02	1,17	0,52
40...	55,32	53,11	52,52	47,35	34,25	19,10	8,48	2,75	0,87
50...	92,51	90,40	88,00	79,91	56,90	29,00	13,85	4,47	1,38

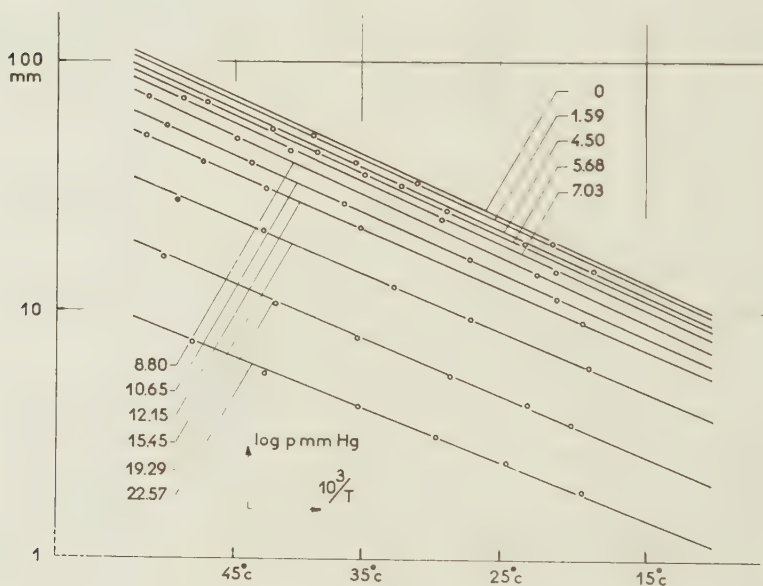


Fig. 9.

Domaine azéotropique. — Les tensions totales sont très faibles (quelques $1/10$ de millimètre) au voisinage immédiat de l'azéotrope. Les vapeurs sont légèrement agressives, mais leur faible décomposition suffit à perturber les mesures. La qualité des dégazages est déterminante. Les courbes $P_T = P_T(x)$ sont difficiles à tracer directement. On a préféré tracer d'abord les courbes $\log P_T = g(x)$ qu'on a interpolé plus facilement.

Les équitites sont reproduits dans la figure 8.

Le tableau III reproduit les tensions interpolées.

TABLEAU III.

Tensions au voisinage de l'azéotrope et de l'équilibre triphasé.

	% moles.									
	28.	29.	30.	31.	32.	33.	34.	36.	38.	40.
0...	0,10	0,09	0,08	0,08	0,09	0,10	0,12	0,19	0,21	0,32
5...	0,16	0,13	0,12	0,11	0,12	0,13	0,15	0,20	0,30	0,51
10...	0,25	0,20	0,17	0,15	0,15	0,16	0,18	0,26	0,42	0,71
15...	0,35	0,30	0,21	0,20	0,19	0,20	0,23	0,32	0,51	0,89
20...	0,38	0,32	0,30	0,17	0,28	0,30	0,32	0,45	0,62	1,00
25...	0,58	0,47	0,40	0,35	0,27	0,36	0,39	0,49	0,71	1,10
30...	0,76	0,60	0,52	0,46	0,45	0,46	0,48	0,60	0,90	1,35

On note que la composition azéotrope croît à température croissante (tableau IV).

TABLEAU IV.

Évolution de la composition azéotrope.

	T° C.						
	0.	5.	10.	15.	20.	25.	30.
% HClO ₄ ...	31,55	31,60	31,65	31,70	31,85	31,95	32,10
mm Hg.....	0,082	0,11	0,14	0,19	0,26	0,34	0,44

Équilibre triphasé. — La courbe des équilibres triphasés a été obtenue, d'une part en déterminant sur le réseau $\log P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ les pressions correspondantes aux fins de fusion observées par ailleurs, d'autre part à l'aide de quelques mesures faites dans le domaine triphasé et qui ont surtout servi à contrôler les résultats précédents. On en a la forme exacte dans les figures 7 et 8. Le tableau V (page suivante) reproduit les coordonnées.

Solutions concentrées. — La décomposition thermique est importante. L'agressivité des vapeurs, presque uniquement constituées par de l'acide, est considérable même vis-à-vis du fluorolube. Les mesures sont beaucoup moins bonnes que les précédentes et les plus mauvaises présentent un écart de 2 mm de mercure avec les courbes interpolées les plus probables.

La figure 7 générale les reproduit. Le tableau VI donne des valeurs non interpolées pour situer les difficultés.

TABLEAU V.

Courbe des équilibres triphasés.

T° C.	Dilué.		Concentré.	
	% moles. HClO ₃ .	p (mm Hg).	% moles HClO ₃ .	p (mm Hg).
0	39,30	0,41	83,50	7,24
5	39,55	0,51	81,00	9,12
10	39,60	0,62	79,00	11,2
15	40,25	0,80	76,40	13,6
20	40,90	1,05	74,00	16,2
25	41,70	1,46	71,00	19,1
30*	42,50	2,09	—	—
35*	43,42	3,17	—	—
40*	44,80	4,57	—	—
45*	46,70	7,95	—	—
50*	49,60	15,9	—	—
Maximum	59,00	26,9	—	—

Les points marqués d'un astérisque sont des résultats d'extrapolations (tiré sur les figures).

TABLEAU VI.

Tensions totales des solutions concentrées.

T° C.	.. HClO ₃ .					
	77,16.	83,89.	85,81.	87,70.	98,62.	100.
0	—	7,30	7,80	8,57	11,00	11,60
5	—	9,89	10,10	11,20	14,20	15,10
10	—	12,00	12,95	13,80	17,85	18,80
15	—	15,05	16,55	17,65	21,40	23,50
20	17,30	19,80	21,45	22,05	27,70	29,35
25	21,30	25,00	26,10	27,35	34,20	36,20

Comparaison avec d'autres résultats.

Van Wyk [42] a déterminé les courbes d'ébullition et de rosée depuis l'eau jusqu'à l'azéotrope sous pression atmosphérique. Il trouve comme composition azéotropique 31,96 % HClO₃ moles avec $T_{e.} = 203^{\circ}\text{C}$. Il a aussi étudié la région concentrée sous 18 mm de mercure, les coordonnées azéotropiques sont alors $x = y = 30\%$ et $T_{eb} = 107^{\circ}\text{C}$.

L'appareil de cet auteur est imprécis. On a vu par ailleurs qu'il avait trouvé une tension de vapeur de l'acide anhydre sous 18 mm erronée. Il n'en reste pas moins qu'il y a un certain accord entre ses résultats et les miens en ce qui concerne la composition azéotropique.

Les seules autres données antérieures portent sur des solutions diluées à 25°C . Elles sont dues à Pearce et Nelson [23] qui ont utilisé une méthode

dynamique et à Robinson et Baker qui ont utilisé la méthode isopies-tique de Robinson [30]. L'accord entre leurs mesures et les nôtres est bon jusqu'à 15 % en moles. Au-delà (c'est-à-dire jusqu'à 20 %) leurs tensions sont un peu faibles.

Interprétation théorique-Activité.

On sait que les interprétations théoriques simples des abaisséments cryoscopiques et des tensions de vapeur de l'acide nitrique, ont eu un succès certain. L'École de Ingold a pu étudier par cryoscopie le comportement et la composition des acides nitrique et sulfurique absolus. Chedin [5] a utilisé les mesures de tension de vapeur pour une étude quantitative de la composition réelle des solutions aqueuses d'acide nitrique. A. Potier [25] a calculé à partir de mesures de tension de vapeur, l'autodissociation de HNO_3 anhydre.

Il est commode ici d'étudier les *activités* des constituants H_2O et HClO_4 de la solution. Celles-ci peuvent être obtenues sans trop de difficulté. En effet, la vapeur côté eau est de l'eau pratiquement pure et la vapeur du côté acide est de l'acide pratiquement pur. De plus la composition azéotrope permet deux calculs supplémentaires d'activité.

On écrit à une température déterminée :

$$\begin{aligned} a_{\text{H}_2\text{O}} &= \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^0_{\text{H}_2\text{O}}} \neq \frac{P}{P^0_{\text{H}_2\text{O}}} && \text{pour } x < 25 \% \text{ moles } \text{HClO}_4, \\ a_{\text{HClO}_4} &= \frac{P_{\text{HClO}_4}}{P^0_{\text{HClO}_4}} \neq \frac{P}{P^0_{\text{HClO}_4}} && \text{pour } x > 80 \% \text{ moles } \text{HClO}_4, \\ \left. \begin{aligned} a_{\text{H}_2\text{O}} &= (1-x) \cdot \frac{P_{\text{az}}}{P^0_{\text{H}_2\text{O}}} \\ a_{\text{HClO}_4} &= x \cdot \frac{P_{\text{az}}}{P^0_{\text{HClO}_4}} \end{aligned} \right\} && \text{pour la composition azéotrope.} \end{aligned}$$

Ceci conduit aux courbes d'activité de la figure 10.

On constate immédiatement :

- une chute très rapide de $a_{\text{H}_2\text{O}}$ à partir de l'eau pure;
- une quasi-linéarité de a_{HClO_4} depuis l'acide absolu jusqu'à l'équilibre triphasé.

Ceci peut être interprété en assimilant les activités à des concentrations vraies et en considérant que seuls l'eau et l'acide non ionisés et non liés ont une tension.

Solutions diluées. — *A priori* on ne peut guère innover par rapport à Stockes et Robinson [40] d'une part et Glueckauf [9] d'autre part, qui, utilisant leurs théories respectives à l'étude des données expérimentales [40] sont arrivés, dans l'hypothèse d'une dissociation totale de HClO_4 , à des nombres d'hydratation respectifs de 7,4 et 4,57. Mais on peut noter que cette hypothèse n'est pas tout à fait exacte comme l'a montré Redlich ([15], [28]) par spectrographie Raman et R. M. N.. En considérant qu'il y a toujours une dissociation totale, on peut faire

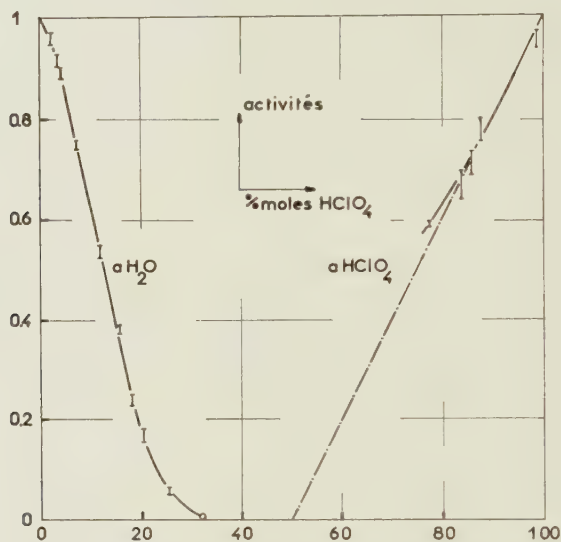


Fig. 10.

cependant un calcul beaucoup plus simple en prenant l'hypothèse de la solution ionique idéale (*voir* plus haut) et déterminer l'hydratation des ions. On obtient alors

$$n = \frac{1}{x} - \frac{1 + a}{1 - a}.$$

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

x	5	10	15	20	25	30
n	6,70	5,75	4,43	3,60	2,93	2,31

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles qui sont citées plus haut et un essai de calcul nous a montré que le coefficient d'ionisation de Redlich ne faisait que remonter très légèrement les valeurs de n . Naturellement, cette variation de n avec x peut résulter d'équilibres successifs. On notera le fait encourageant que l'équation utilisée

conduit pour $a = 0$ avec $x = 0,5$ à une hydratation $n = 1$, ce qui correspond justement au monohydrate.

Solutions concentrées. — Le fait remarquable est que les expériences coïncident pratiquement avec une droite des activités

$$a_{\text{HClO}_4} = 2x - 1$$

avec cependant une légère tendance à être situé en dessus.

Si l'on reprend les raisonnements précédents (appliqués à $a_{\text{H}_2\text{O}}$) et si on les applique à a_{HClO_4} , on constate que cette droite correspond exactement à la réaction totale



La tension perchlorique correspond à la fraction réelle d'acide non dissocié, compte tenu du fait que l'eau présente *consomme intégralement l'acide nécessaire à sa transformation en perchlorate d'hydronium*.

Ceci semble, avec ce qui a été dit à propos des solutions diluées, assez satisfaisant.

Remarque. — On notera d'autre part, que les mesures de tensions de vapeurs autour de HClO_4 se révèlent susceptibles d'interprétation. Ceci est extrêmement important du fait que les caractéristiques de l'acide perchlorique à sa fusion en font un solvant inapte aux mesures cryoscopiques.

Il s'agira essentiellement d'améliorer les techniques de mesures de tensions de vapeur.

TROISIÈME PARTIE.

ÉQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE DANS LE BINAIRE ACIDE PERCHLORIQUE-EAU.

Il a déjà été noté dans l'introduction que l'étude du binaire faite pour la première fois par Van Wyk en 1906 a été abandonnée jusqu'en 1949, date à laquelle Brickewdde [2] au cours d'une recherche sur les piles à acide perchlorique a été amenée à reconsidérer le problème.

La comparaison des résultats expérimentaux de ces deux auteurs montre qu'ils n'ont rien en commun.

Beaucoup plus récemment, alors même que ce travail était en cours, une série de publications soviétiques concernant principalement le

binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}_2\text{O}_7$ entre le monohydrate et l'anhydride a relancé à peu près entièrement le problème et déjà une partie de leurs résultats est contestée par deux Mémoires de Trowbridge et coll. ([7], [41]) en date du deuxième semestre 1963.

Abstraction faite de ces derniers Mémoires, il était clair que les techniques de Van Wyk (cristallisation au refroidissement) dont la critique a été faite par Trowbridge et celle de Brickwedde (mesures de solubilités isothermes) n'étaient pas susceptibles de donner des résultats convenables. Il aurait fallu pour cela avoir l'adresse et le génie de Pickering. En ce qui concerne les expériences de Brickwedde, il aurait fallu, au minimum, en augmenter considérablement le nombre.

V. — MÉTHODES EXPÉRIMENTALES D'ÉTUDE DES ÉQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE.

A. — PRINCIPES ET MÉTHODES.

S'il est inutile de revenir sur les méthodes de solubilité, il est par contre nécessaire de préciser certains points relatifs à l'analyse thermique choisie.

Analyse thermique mixte (directe et différentielle) à l'échauffement.

On a choisi cette méthode qui cumule les avantages inhérents à ses qualificatifs :

— *l'analyse directe* de la température de l'échantillon permet, lorsqu'elle est faite correctement, d'obtenir les températures des accidents thermiques avec une très bonne précision.

Ces conditions sont les suivantes :

a. thermocouple étalonné *in situ* et autant que possible dans les mêmes conditions d'échauffement que les expériences à réaliser;

b. centrage correct du thermocouple [11];

c. thermocouple plongeant nu au centre de la substance et donnant une température quasi ponctuelle (recherche du laboratoire A. P. Rollet et aussi D. E. S. de M^{me} A. Peyras);

— *l'analyse différentielle* permet la détermination correcte des diagrammes d'effet thermique (diagrammes de Tammann) par la méthode de l'aire sous-tendue (voir Speil [39]);

— *l'analyse thermique* à l'échauffement (ou réchauffement). Elle présente sur l'analyse au refroidissement les avantages suivants :

- a. absence de retard dans les phénomènes de fusion;
- b. possibilité de travailler sur des échantillons cristallisés de façon homogène;
- c. possibilité maximale de faire cristalliser des espèces stables non cristallisables lors des refroidissements classiques.

Elle a été mise en œuvre depuis plusieurs années et utilisée systématiquement en France par A. P. Rollet et son École (A. P. Rollet) ([31], [32], [33]), A. P. Rollet et G. Vuillard ([33], [34]), G. Vuillard [45], A. et J. Potier ([26], [27]), R. Cohen-Adad et M. Michaud [6], R. Bouaziz [1], L. Carbonnel [3].

Mode opératoire d'une analyse au réchauffement.

La manipulation consiste à refroidir brutalement le liquide à cristalliser puis à analyser au réchauffement. Ce refroidissement brutal, fige, soit un *solide* ayant cristallisé brutalement au cours du refroidissement, soit le *liquide* lui-même (vitrification), ceci dépendant de la vitesse de passage dans la zone de température où la probabilité de formation des germes de cristallisation est maximale. Dans ce second cas, il y a recalescence à la température T de germination (ou nucléation). C'est alors que l'échantillon est cristallisé de façon homogène et que la suite de l'analyse donne les meilleurs résultats.

Traitements particuliers dans l'analyse thermique à l'échauffement.

L'École Rollet a aussi généralisé ces traitements qui permettent la mise en évidence des *équilibres stables*. Plusieurs exemples seront donnés par la suite. Le plus caractéristique est celui de « l'effacement » d'un palier métastable. Considérons la première courbe d'analyse thermique d'un échantillon qui présente trois paliers successifs attribuables à des équilibres invariants et un accident haut attribuable à une fin de fusion.

Refroidissons à nouveau, réchauffons à une température légèrement supérieure à la température du palier intermédiaire, refroidissons à nouveau et réchauffons. On obtient alors une courbe où le palier intermédiaire a disparu alors que les deux paliers qui l'encadrent se sont renforcés à ses dépens; il est certain que le palier bas est stable, le palier intermédiaire est métastable, il faudrait une autre expérience de tentative d'effacement pour démontrer que le palier haut est stable.

Note sur le cas particulier des solutions solides.

Dans une étude détaillée des phénomènes à l'échauffement, on démontre que pour un échantillon occupant un volume non négligeable et pour un diagramme où la solution solide est à maximum de point de fusion, l'analyse thermique à l'échauffement donne :

- de vraies courbes de liquidus;
- des courbes *trop basses* de solidus;
- des courbes de solubilité à l'état solide pratiquement exactes;
- des extrémités d'eutectiques fausses lorsqu'on détermine complètement « les Tammann » mais pratiquement exactes lorsqu'on extrapole vers les extrémités « les parties de Tammann » voisines de la composition eutectique.

B. — DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX.

Analyse thermique à l'échauffement.

Deux fours d'analyse thermique ont été conçus, l'un pour des températures allant de -80 à $+70^{\circ}\text{C}$, l'autre pour des températures inférieures à -80°C .

Dans ces fours est logé un bloc thermique d'expérience comportant symétriquement un tube contenant un corps de référence R et un autre contenant l'échantillon E à analyser. Deux thermocouples plongent respectivement dans R et dans E. Les forces électromotrices de ces couples (référées à la glace fondante) et leurs différences sont enregistrées à l'aide d'un enregistreur potentiométrique.

Fours d'analyse thermique :

— *Four I* : C'est un four à enroulement chauffant à puissance réglable qui chauffe un bloc de cuivre placé à l'intérieur d'une enceinte de verre. Il a été décrit par A. et J. Potier [27].

— *Four II* : Il est constitué d'un vase de Dewar de 1500 ml (diamètre intérieur : 210 mm) sur lequel est fixé un bouchon (leucoflex et liège) support d'un récipient cylindrique échangeur de température à l'intérieur duquel on introduit le bloc thermique. L'échangeur en clinquant est muni à l'intérieur d'ailettes en chicanes. On envoie un courant d'air sec à température régulièrement croissante. On obtient une montée en température homogène dans le bloc de cuivre. Ce four présente une très faible inertie thermique. Il est bien adapté aux refroidissements rapides aux basses températures.

Bloc thermique. — C'est un bloc de cuivre de section pratiquement rectangulaire ($h = 140$, $L = 55$, $l = 30$ mm) percé symétriquement de

deux logements (diamètre : 18 mm) qui reçoivent le tube contenant l'échantillon et le tube contenant le produit de référence.

Tubes d'expérience. — Ce sont des tubes d'un diamètre extérieur de 16 mm, de contenance 4 ml remplis à 2 ml en général, munis de rodages normalisés par lesquels ils sont fixés soit sur des bouchons de téflon dans lesquels passent (à l'aide d'un dispositif presse-étoupe) les thermocouples plongeant nus dans les échantillons, soit des rodages dans lesquels sont soudés ces mêmes thermocouples. Ces deux dispositifs assurent l'étanchéité en particulier à l'humidité de l'air. Le second, adopté en dernier lieu, est finalement préférable.

Dispositif de mesures électriques. — Les fils de thermocouples (Pt-Rh, Pt ou « pallaplat ») sont soudés à des fils de cuivre, les soudures plongent dans un Dewar de glace fondante d'eau distillée qui assure à la fois un zéro de référence et l'égalité de température des trois soudures.

On enregistre à l'aide d'un M. E. C. I. S 13 à six directions, successivement :

$$T_R, \quad T_E \quad \text{et} \quad T_R - T_E,$$

ainsi que la *ligne de base* correspondant soit à une f. é. m. nulle, soit à une f. é. m. déterminée et qui permet de corriger dans la lecture de f. é. m. les petits écarts dus au déroulement du papier conduisant ainsi aux meilleures lectures possibles.

Le S 13 ne permettant qu'un décalage général d'origine, j'ai été amené à faire une compensation de décalage pour la courbe différentielle et la ligne de base, par injection d'une f. é. m. constante et choisie, à l'aide d'un potentiomètre A. O. I. P. P 12.

Étalonnage des couples in situ. — Il permet de connaître toutes les températures au 1/10 de degré, mais des différences de température plus faibles peuvent être décelées.

Il a été réalisé à l'aide des points fixes suivants toujours en analyse à l'échauffement et à une vitesse de montée en température de 2°C.mn⁻¹. Tous les produits utilisés ont été purifiés par les méthodes qui leur sont propres. On a déterminé les f. é. m. correspondant aux :

— fusions de l'éther (— 116,3), du sulfure de carbone (— 111,6), du toluène (— 95,1), du chloroforme (— 63,5), de l'acide nitrique (— 41,7), du mercure (— 38,9), de la glace, eutexie chlorure de sodium-glace (— 21,6), transition du sulfate de sodium décahydraté (+ 32,4).

Dans tous les cas, comme dans la suite des expériences, le corps de référence choisi est l'acide benzoïque.

Solubilités isothermes.

Ces mesures ont été effectuées dans deux thermostats réglés au $1/10$ de degré. L'un convenait aux mesures au-dessus de la température ambiante, l'autre, à circulation froide, permettait de travailler jusqu'à -60°C .

Le tube-laboratoire (fig. 11 c) de volume utile 75 ml est muni d'un agitateur rotatif à gaine sulfurique et d'un tube d'équilibrage des pressions relié à un flacon laveur garni lui aussi d'acide sulfurique. Les expériences se déroulent ainsi à l'abri de l'humidité de l'air.

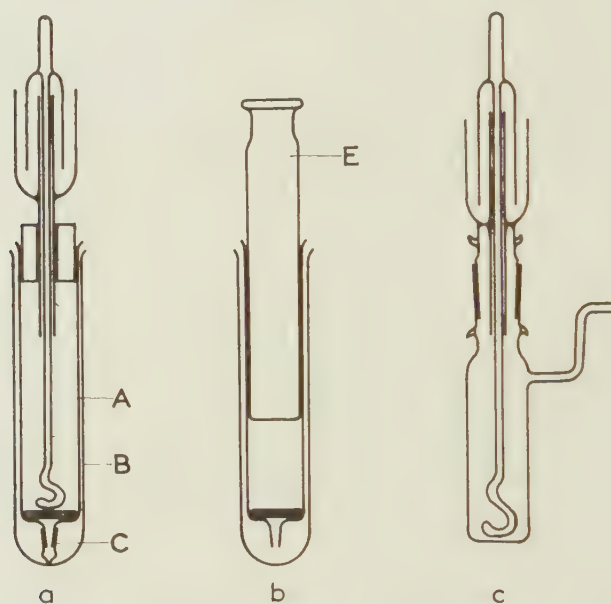


Fig. 11.

Les agitations durent 6 h en moyenne et les décantations 2 h.

Les prises d'essai de liquide sont effectuées à la pipette après mise en température préalable de celle-ci.

L'analyse des solutions solides qui se sont présentées entre -45 et -60°C a nécessité la mise au point d'un dispositif adapté (fig. 11 a et b).

L'appareil se compose d'une seringue en pyrex de 30 ml (A) qui entre à frottement doux dans une gaine en pyrex (B) (verre mince). Le corps de la seringue est muni à sa partie inférieure d'un bouchon rodé (C). Une plaque en verre fritté (n° 1) repose sur le fond de (A).

La seringue est munie de son piston (E), mais on y adapte, pour la réalisation de l'équilibre un dispositif d'agitation identique à celui décrit

plus haut et monté sur un bouchon de C. P. V. inattaqué par les solutions étudiées.

On opère de la façon suivante : Dans un premier stade le mélange est agité pendant une journée [dispositif (a)]. On enlève l'agitateur et laisse décanter (2 h). On effectue comme précédemment des prélèvements de liquide à la pipette puis, pour débarrasser la phase solide du liquide restant, on enlève le rodage (C) et l'on enfonce le piston. Le liquide est chassé et l'air contenu dans la seringue en expulse les dernières traces. Il reste alors un solide bien sec qu'on prélève et analyse. Cet appareil a aussi été étudié pour vérifier la stœchiométrie de composés dont l'identification par analyse thermique s'était d'abord révélée délicate. Cette technique ne convient cependant que dans le cas de phases aisément séparables.

C. — PRÉPARATION ET DOSAGES DES MÉLANGES ET SOLUTIONS.

Les solutions à moins de 70 % en poids d'acide sont préparées par dilution d'acide du commerce (Prolabo ou U. C. B.) dont la pureté a été vérifiée au préalable. La concentration de *cet acide de base* est déterminée par acidimétrie de précision. Les mélanges sont préparés par pesée.

Les solutions à plus de 70 % sont obtenues en recueillant en cours de distillation l'acide absolu dans un ballon de réception de distillation maintenu à 0°C et à l'abri de la lumière, et qui contient une quantité connue d'acide de base. On pèse après mélange.

Dans le cas des analyses thermiques il a été jugé utile de faire des dosages de vérification en fin d'expérience pour éliminer l'hypothèse d'une hydratation accidentelle surtout aux concentrations élevées en acide.

Dans le cas des mesures de solubilités, le risque d'hydratation existe aussi dans cette zone de concentration. Il a été limité surtout par la rapidité des opérations.

Les dosages ont toujours été effectués dans les petits tubes décrits dans le chapitre I.

VI. — DIAGRAMME DES ÉQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE.

Diagramme d'ensemble.

Ce diagramme se révèle extrêmement compliqué et l'on devait s'y attendre déjà au vu du diagramme classique de Van Wyk.

Sa présentation, phénomène après phénomène, ne peut être intelligible sans une description générale préalable.

La figure 12 résume les faits. Les abscisses sont exprimées en fractions molaires d'acide, ce qui permet de dégager les phénomènes au voisinage de l'acide absolu.

Les points essentiels sont les suivants :

— quatre hydrates à fusion congruente dont le monohydrate qui présente une transformation à l'état solide;

— une solution solide, avec maximum de fusion voisine de $5,5 \text{ H}_2\text{O}/1 \text{ HClO}_4$;

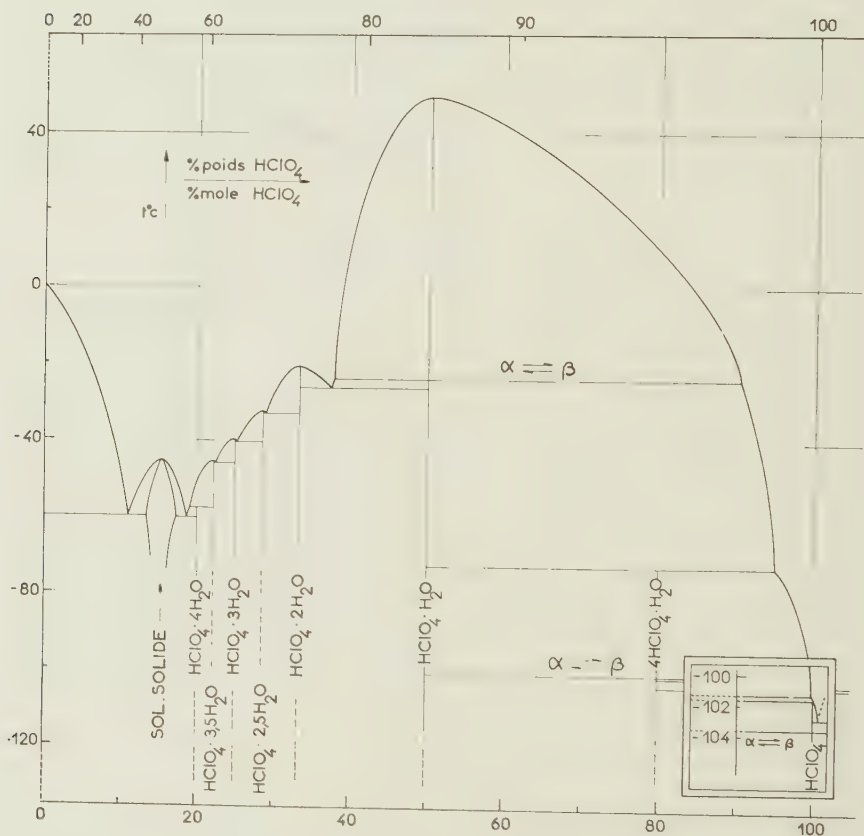


Fig. 12.

— un hydrate à fusion non congruente;

— un sous-hydrate à fusion non congruente et transformation à l'état solide;

— et enfin, une fusion non congruente limite pour HClO_4 lui-même, qui lui aussi se transforme à l'état solide.

Le diagramme a été obtenu en 300 séries d'expériences.

Étude détaillée.

a. BRANCHE DES ABAISSEMENTS DE FINS DE FUSION DE LA GLACE ET EUTEXIE GLACE-SOLUTION SOLIDE.

La détermination de cette branche a été faite simultanément par analyse thermique (à 15 concentrations) après des recuits de 12 h à -78°C (en dessous de la température eutectique) et par des mesures de solubilité (à 7 concentrations). Les résultats obtenus permettent de tracer une courbe unique bien définie. La courbe des fins de fusion de la solution solide (*voir* paragraphe suivant), la coupe au point eutectique $E_{5,5}$ qui correspond également au point obtenu par analyse du palier eutectique, en température et en concentration (maximum d'un diagramme de Tammann très bien défini).

La température eutectique est très reproductible d'extrémité en extrémité.

Mais l'eutectique, s'il aboutit bien à la composition H_2O , s'annule de l'autre côté à une concentration très inférieure à celle du maximum de fin de fusion du premier composé entre eau et acide et annonce l'existence d'une solution solide (*voir* paragraphe suivant).

Coordonnées $E_{5,5}$.

$$t_E: -60,2^{\circ}\text{C}, \quad \% \text{HClO}_4 \quad \left\{ \begin{array}{l} 40,75 \text{ en poids,} \\ 11,02 \text{ en moles.} \end{array} \right.$$

b. SOLUTION SOLIDE AU VOISINAGE DE $5,5 \text{ H}_2\text{O}/1 \text{ HClO}_4$.

On a vu (§ V, A) que la détermination des courbes de liquidus des solutions solides ne présente aucune difficulté en analyse thermique, mais qu'il en va différemment pour les courbes de solidus. Or, il est apparu rapidement qu'il existe dans cette deuxième région du diagramme *une solution solide à maximum de point de fusion*. 32 analyses thermiques et 18 mesures de solubilité (analyses du solide et du liquide) en ont permis le tracé. Elles sont rassemblées dans la figure 13.

On y constate que conformément aux faits énoncés dans le paragraphe V, A, les solidus obtenus par analyse thermique sont tous bas par rapport à ceux des mesures isothermes qui s'alignent très bien. Par contre, les points de liquidus d'analyse thermique et de solubilité donnent avec précision une courbe unique.

Les points importants de ce diagramme sont le maximum de fusion et les concentrations extrêmes de la solution solide.

Une première idée de la concentration du maximum de fin de fusion est donnée par la figure 13. Cependant, on verra plus loin qu'une déter-

mination soignée est nécessaire pour une discussion théorique de la « formule » de la solution solide. Ceci peut être réalisé en portant la composition de la phase liquide en fonction de celle de la phase solide.

D'après le théorème de Gibbs-Konovaloff, la concentration du maximum correspond à l'intersection de cette courbe avec la droite $Y = X$. Cette méthode en supprimant la variable température élimine une cause d'incertitude.

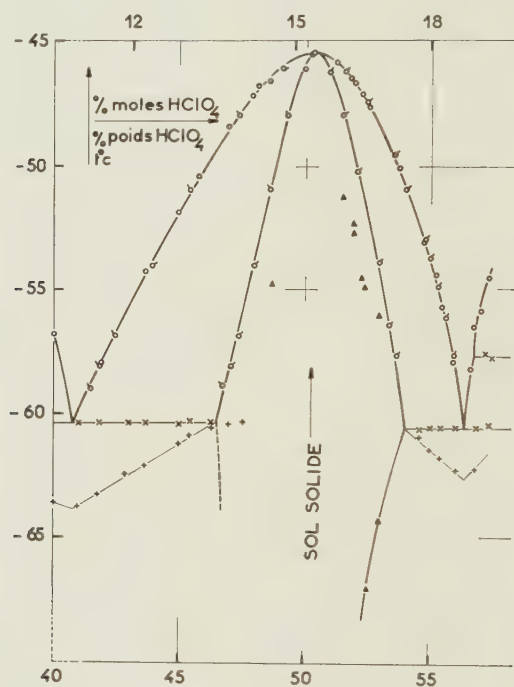


Fig. 13.

- fins de fusions;
- isothermes liquide-solide;
- Δ solidus d'analyse thermique;
- × paliers d'invariance;
- † Tamman;
- — — courbes extrapolées.

Ici la concentration trouvée est de 5,46 $\text{H}_2\text{O}/\text{HClO}_4$, ce qui est très voisin de 5,5 H_2O . Cela correspond à une erreur de 0,2 % sur les dosages. Cette erreur est admissible mais il semble que j'ai toujours fait mieux. La question ne peut être tranchée qu'après une discussion théorique.

Le domaine de la solution solide est délimité par les deux solidus déjà indiqués, par les courbes de solubilité de l'eau et, comme on le verra, du tétrahydrate $4(\text{H}_2\text{O})\text{-HClO}_4$ dans l'hypothétique hydrate

à 5,5 H₂O. Les intersections deux à deux de ces courbes donnent deux limites d'eutexie dont les températures et les concentrations doivent être confirmées par l'analyse thermique des invariants eutectiques (températures et « Tamman »).

Pour l'eutectique glace, solution solide, la règle relative à la détermination de l'extrémité de l'eutectique est respectée. Les points extrêmes d'analyse thermique doivent être exclus lors du tracé du « Tammann », moyennant quoi, il y a accord entre extrémité du « Tammann » et courbe de solidus.

Pour l'eutectique tétrahydrate, solution solide, il semble en être différemment, mais cela est probablement dû à la proximité de la composition eutectique.

On reviendra sur l'eutectique E_{5,5-4} à — 60, 6°C. La branche de solubilité de la glace dans la solution solide a été impossible à déterminer. On peut penser qu'elle est proche d'une verticale (tracée en tireté). Par contre, deux points expérimentaux d'analyse thermique donnent une idée de la branche de solubilité du tétrahydrate dans la solution solide.

On notera que la largeur du domaine de la solution solide est maximale entre — 60 et — 61°C (7 % en poids, 4 % en moles approximativement) et que les compositions extrêmes sont à peu près de 4,8 H₂O/HClO₄ et 6,4 H₂O/HClO₄.

Coordonnées remarquables.

	% HCl O ₄		Température (°C).
	en poids.	en moles.	
Extrémité eutectique E _{0-5,5}	46,40	13,45	—60,2
Fusion maximale.....	50,50	15,50	—45,6
Extrémité eutectique E _{3,5-4}	53,80	17,28	—60,6

c. ÉQUILIBRES STABLES ET MÉTASTABLES ENTRE 54 ET 61 % EN POIDS D'ACIDE. LE TÉTRAHYDRATE A FUSION NON CONGRUENTE.

Cette partie du diagramme a été délicate à déterminer. Il a fallu un certain temps pour démêler les équilibres stables de plusieurs équilibres *métastables*.

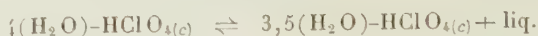
Le traitement thermique des mélanges avant analyse thermique à l'échauffement prend ici toute son importance.

Après de multiples essais on est arrivé aux conclusions qui suivent et qui sont représentées dans la figure 14.

Équilibres stables. — L'eutectique stable à — 60,6°C correspond à la réaction à l'échauffement :



Le composé $4(\text{H}_2\text{O})\text{-HClO}_4$, tétrahydrate se décompose à $-57,8^\circ\text{C}$ suivant la réaction de *transition* :



Le tétrahydrate est donc un composé à fusion non congruente.

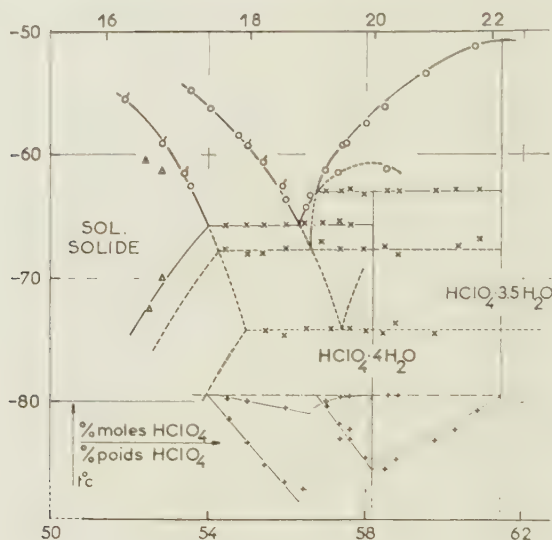
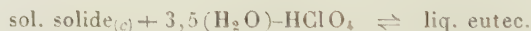


Fig. 14.

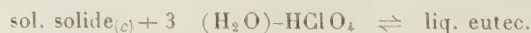
- fins de fusions;
- isothermes liquide-solide;
- Δ solidus d'analyse thermique;
- × paliers d'invariance;
- + Tammann;
- — — équilibres métastables.

Équilibres métastables. — Dans des conditions qui vont être définies, on observe deux eutectiques métastables supplémentaires.

$E_{5,5-3,5}$:



$E_{5,5-3}$:



Ces eutectiques sont naturellement en dessous du premier et le plus bas est le moins facile à obtenir.

Ceci résume les résultats de 25 expériences d'analyse thermique.

On a constaté que la cristallisation peut suivant les conditions conduire à volonté aux équilibres stables ou métastables.

1° Par des refroidissements rapides (immersion dans l'azote liquide) suivis de recuits de 3 h on obtient des courbes d'analyse sur lesquelles apparaissent suivant la concentration, un ou deux paliers d'invariance. La construction des diagrammes de Tammann relatifs aux deux accidents est relativement facile. Les courbes de liquidus sont obtenues par analyse thermique.

L'identification conduit aux résultats indiqués plus haut. On doit noter cependant que la température de la transition n'est pas aussi bien définie que l'eutectique. En fait, dans deux expériences au moins, il y a eu superposition partielle d'une fusion métastable de ce tétrahydrate (*fig. 14*). On peut à la rigueur définir cette température de fusion métastable :

$$T_F (\text{tétrahydrate}) = -56^\circ\text{C}.$$

2° Par des refroidissements plus lents à la *carboglance* et des recuits subséquents à -78°C de 4 h, on obtient des courbes très différentes des précédentes. Elles présentent en général, deux paliers respectivement à $-69,2$ et $-62,6^\circ\text{C}$.

L'identification de l'eutectique $E_{3,5-3,5}$ ne semble pas sujette à caution. Son « Tammann » est bien défini du côté de la solution solide. Du côté hydrate à $3,5 \text{ H}_2\text{O}$ il reste effectivement des traces d'accidents presque jusqu'à $3,5 \text{ H}_2\text{O}$ mais ils sont très petits et les points du « Tammann » sont flottants. La concentration eutectique a été donnée en tenant compte de ce « Tammann » et de l'extrapolation des courbes de liquidus correspondantes.

L'identification de l'eutectique $E_{3,5-3}$ est plus osée, mais semble la seule possible. Il est impossible d'obtenir un « Tammann », mais il y a des points dans une zone de concentration assez étendue. On notera que la concentration eutectique tracée par extrapolation des courbes convenables de liquidus en tenant compte de la température d'invariance se place à peu près au milieu des points obtenus, ce qui est d'assez bonne augure.

On notera que les températures de ces deux eutectiques sont bien moins définies que celles des accidents stables, ceci n'est pas étonnant.

On peut par contre, faire une objection quant à la superposition des deux phénomènes dans une même expérience. Elle est l'indication d'une hétérogénéité dans la cristallisation de l'échantillon après passage dans la carboglance. Ceci n'est pas pour surprendre dans un refroidissement lent, c'est en tous cas beaucoup plus admissible qu'une superposition d'accidents stables et métastables.

Coordonnées remarquables.

	% H ClO ₄		Température (°C).
	en poids.	en moles.	
<i>Équilibres stables :</i>			
Transition	58,20	20,00	—57,8
Eutectique E _{5,5-4}	56,80	19,1	—57,8
Eutectique E _{5,5-4}	56,35	18,96	—60,6
<i>Équilibres métastables :</i>			
Eutectique E _{5,5-3,5}	56,5	18,95	—62,6
» E _{5,5-3}	57,4	19,7	—69,2

Remarque. — Cette étude met en évidence un fait relativement peu dégagé de la littérature portant sur l'analyse thermique au réchauffement.

Suivant la vitesse de refroidissement et la température de recuit, ce sont les transformations stables ou métastables qui apparaissent et il semble qu'un refroidissement rapide *et jusqu'à de très basses températures est favorable à l'apparition des équilibres stables.*

Ceci d'ailleurs a conduit précédemment A. et J. Potier [26] alors qu'ils étaient dans le laboratoire de A. P. Rollet à montrer exactement, dans les mêmes conditions qu'ici, que le diagramme classique du système HNO₃-H₂O entre HNO₃ et le monohydrate, par refroidissement dans la carboglace, était métastable.

Ils ont obtenu l'équilibre stable et mis en évidence un quart d'hydrate à fusion non congruente après passage dans l'azote liquide (*voir* aussi G. Vuillard [45]).

d. HYDRATES À 3,5, 3, 2,5 ET 2 MOLÉCULES D'EAU (DE 56 À 76 % DE HClO₄) [15].

Le domaine du diagramme s'est révélé beaucoup plus simple que les deux précédents. Il est cependant caractérisé par trois phénomènes limites qu'il a fallu établir en toute rigueur. En effet, il comprend, quatre hydrates à fusion congruente, mais trois d'entre eux sont pratiquement à limite de congruence.

La figure 15 reproduit l'ensemble des résultats.

Ils sont basés sur 60 mesures d'analyse thermique et une trentaine de mesures de solubilité.

Toutes les solutions étudiées se vitrifient facilement et l'*effet exothermique de dévitrification est considérable*. Les traitements thermiques ont dû être partiellement modifiés par rapport aux précédents.

On a vitrifié dans l'azote liquide (la cristallisation dans la carbo-
glace se faisait difficilement) puis dévitrifié à l'échauffement, puis ramené
rapidement à une température suffisamment inférieure à celle des paliers
d'invariance, « recuit » à cette température et enfin analysé au réchauf-
fement.

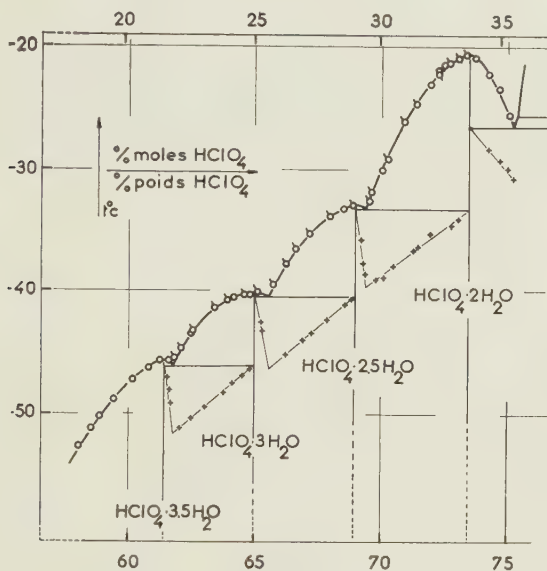


Fig. 15.

- fins de fusions;
- ◊ solubilités isothermes;
- + Tammann.

Les eutectiques entre les hydrates à 3,5 et 3 H₂O et entre les hydrates
à 3 et 2,5 H₂O ont été obtenus par des recuits de 5 h à — 78°C. La tempé-
rature de recuit nécessaire à l'établissement de l'eutectique entre les
hydrates à 2,5 et 2 H₂O a été jugée voisine de — 38°C. Dans tous les
cas, ces températures ont été choisies de façon à se trouver empiriquement
dans la zone où les vitesses de cristallisation sont maximales, c'est-
à-dire où les homogénéisations se font rapidement.

Il n'y a pas eu besoin de recuit après refroidissement dans l'azote
liquide pour déterminer l'eutectique entre le di et le monohydrate.

Les diagrammes de Tammann de ces quatre eutectiques ont été
établis sans difficulté malgré des zones respectives d'existence fort
étroites.

On notera néanmoins que le problème relatif à la congruence des
hydrates à 3,5, 3 et 2,5 H₂O était assez épineux et que les diagrammes
de Tammann pouvaient sembler être des preuves insuffisantes.

C'est pour cette raison que la détermination des courbes de liquidus par *solubilité* a été faite ici avec plus de soin encore que dans les autres régions, et jusque tout à fait au voisinage des eutectiques. On a pu ainsi détecter en particulier que les trois branches de liquidus (côté eau) des hydrates à 3, 2,5 et 2 H₂O aboutissaient effectivement sur les paliers d'invariance à des concentrations supérieures respectivement aux concentrations des hydrates à 3,5, 3 et 2,5 H₂O. On a pu d'autre part, montrer que les températures de fin de fusion de ces trois hydrates étaient supérieures (de très peu) aux températures des paliers d'invariance.

On notera en particulier l'applatissage considérable des liquidus autour des hydrates à 3 et 2,5 H₂O, caractéristique évidente d'une dissociation énorme.

Coordonnées remarquables.

	% poids.	% moles.	t° C.
F _{3,5}	61,50	22,33	—45,6
E _{3,5-3}	61,80	22,90	—45,9
F ₃	65,00	25,00	—40,2
E _{3-2,5}	65,30	25,20	—40,4
F _{2,5}	69,05	28,57	—32,8
E _{2,5-2}	69,50	29,0	—33,1
F ₂	73,60	33,33	—20,65
E ₂₋₁	77,10	37,73	—26,4

e. LE MONOHYDRATE OU PERCHLORATE D'HYDRONIUM.

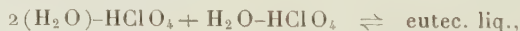
Il faut rappeler dès maintenant que le dihydrate et le monohydrate de l'acide perchlorique sont les seuls dont l'existence était fermement établie avant ce travail. De plus, le monohydrate a fait l'objet de travaux nombreux et divers.

Le phénomène le plus connu est sa température de fusion très élevée mais le plus marquant est son dimorphisme.

On verra plus loin que son liquidus riche en HClO₄ s'étend de + 50 à — 73,1°C. On limite le domaine étudié dans ce paragraphe à — 35°C.

La figure 16 reproduit les résultats obtenus à l'aide des 40 expériences d'analyse et de mesures de solubilité.

A côté de l'eutexie à — 26,4°C :



il y a une *transformation à l'état solide* à — 24°C :



Indépendamment de cela les courbes de liquidus ont été facilement obtenues principalement par des mesures de solubilité surtout sur la branche pauvre en acide.

La révélation du *dimorphisme* du monohydrate n'a pas été immédiate étant donné la proximité des températures des deux invariants.

On a déjà vu cependant que l'eutectique 2-1 avait été facilement déterminé simultanément par diagramme de Tammann et par tracé des liquidus.

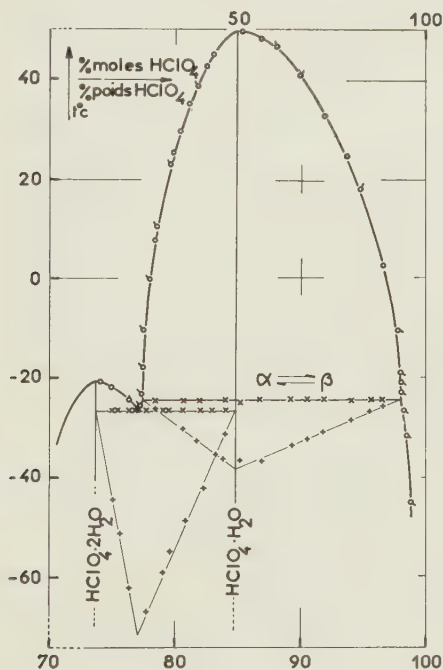


Fig. 16.

- fins de fusions;
- solubilités isothermes;
- × paliers d'invariance;
- + Tammann.

A côté de ce phénomène, j'ai détecté rapidement un palier rigoureusement fixe du côté riche en acide, palier dont le maximum correspondait à la composition du monohydrate. Ce palier existait encore en deçà du monohydrate, mais son « Tammann » semblait s'effondrer rapidement (vers 83 %) ainsi qu'en témoigne la figure 17.

De toute façon, il était caractéristique d'une endothermicité (à l'échauffement) très inférieure à celle de la fusion eutectique. L'identification définitive était impossible. La difficulté a été surmontée en pratiquant du dihydrate à l'acide pratiquement anhydre, des recuits de 3 h à -25°C ,

c'est-à-dire à une température comprise entre les deux invariants, ce qui éliminait l'influence thermique de l'eutexie au cours de l'analyse thermique de l'invariant haut.

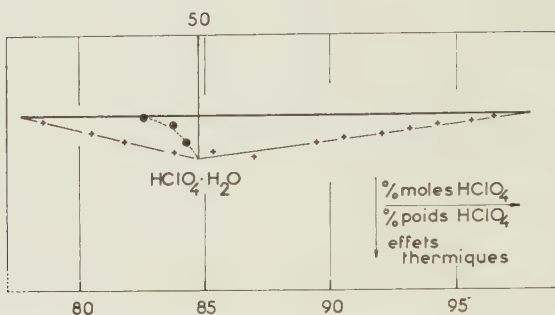


Fig. 17.

Tamman transformation du perchlorate d'hydronium.

- sans traitement thermique;
+ après traitement thermique.

J'ai alors obtenu l'excellent diagramme de Tamman de la figure 17. Joint aux mesures de solubilités et aux déterminations de température, il conduit aux résultats suivants :

Résultats remarquables.

Transformation du monohydrate.....	$t_T = -24,0^\circ\text{C}$	
Fusion du monohydrate	$t_F = +49,6^\circ\text{C}$	
	% poids.	% moles.
Extrémité eau.....	77,30	38,00
Extrémité acide.....	98,15	90,52

f. QUART D'HYDRATE DE L'ACIDE PERCHLORIQUE. TRANSFORMATION DE CE COMPOSÉ A L'ÉTAT SOLIDE.

Cette avant-dernière partie traite d'une région qui a été difficile à étudier tant par l'imbrication des phénomènes qui s'y présentent, que par les températures auxquelles ils apparaissent.

L'essentiel des conclusions apportées ici a fait l'objet d'une Note aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* [20]. Cependant, l'étude ultérieure les a complétées à un point tel qu'une nouvelle présentation est nécessaire.

La figure 18 reproduit les résultats obtenus :

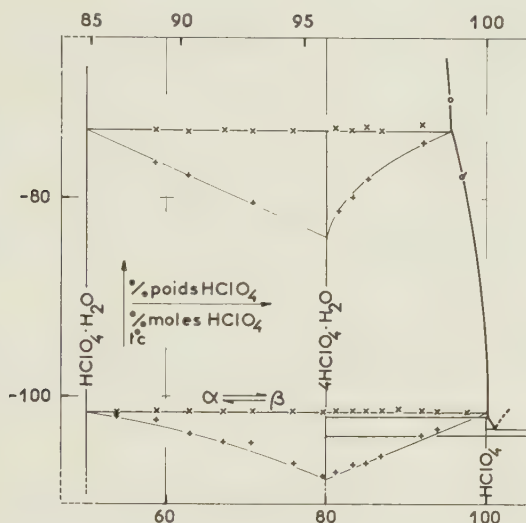


Fig. 18.

- O fins de fusions;
- O/ solubilités isothermes;
- x paliers d'invariance;
- + Tammann.

Il existe un *quart d'hydrate* $\text{H}_2\text{O}-(\text{HClO}_4)_4$ à *fusion non congruente*.

La transition suivant la réaction



se produit à $-73,1^\circ\text{C}$.

Ce quart d'hydrate existe sous deux formes α et β et la *transformation* se fait à l'échauffement à $-101,3^\circ\text{C}$ (et non à -100°C comme cela a été indiqué dans la Note citée) :



Plusieurs autres accidents apparaissent en dessous de $-101,3^\circ\text{C}$. Ils seront discutés en détail dans le dernier paragraphe.

On se réfère dans cette discussion d'une part à des expériences faites préliminairement à faible sensibilité en température (couple Pt-Rh, Pt) et à des expériences finales faites à grande sensibilité (couples « pallaplat ») (voir § V : Méthodes expérimentales).

Les premiers ont surtout permis la mise en évidence du quart d'hydrate et de son polymorphisme, mais le problème n'a été définitivement réglé que par les secondes. J'ai réalisé 20 expériences.

Dans tous les cas, le traitement appliqué est une « trempe » à vitesse maximale dans l'azote liquide suivie d'une *dévitricification* à l'échauffement puis de l'analyse thermique proprement dite.

L'analyse préliminaire a révélé entre 84,8 et 95,4 % en poids l'existence d'un palier net vers -101°C et celle d'un accident mal défini vers -73°C .

Entre 95,4 et 100 % le palier net à -101°C est remplacé par un pseudo-palier aboutissant vers -101°C , mais doué d'une certaine pente (autant qu'on pouvait en juger).

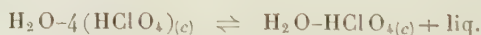
J'avais pensé à l'époque de ma Note qu'on pouvait séparer ce palier en deux autres : l'un à -101°C , l'autre à -104°C environ. Ceci avait été obtenu en passant du couple Pt, Rh-Pt au couple « pallaplat » mais sans passer à une très grande sensibilité, ni changer les conditions de chauffe.

On verra que ceci n'est que partiellement vrai.

De toute façon la nature de l'accident à -73°C avait été éclaircie et, par chance, celle du palier à $-101,3^{\circ}\text{C}$ (température exacte). Le palier à -104°C (en réalité $-103,6^{\circ}\text{C}$) n'avait été que partiellement identifié.

Voici les arguments définitifs de ce travail :

Palier à $-73,1^{\circ}\text{C}$. — La forte endothermicité de l'accident à -101°C m'a fait penser qu'elle devait cacher partiellement la nature de l'accident haut. J'ai donc maintenu le bloc d'analyse environ 2 h à -90°C puis procédé à l'analyse thermique. Cela a fait apparaître de très beaux paliers à $-73,1^{\circ}\text{C}$. L'invariant correspondant donne un diagramme de Tammann très net (*fig. 18*). Il s'étend du monohydrate jusqu'à 99,10 % en poids. Il a un maximum très net à 95,4 %, ce qui correspond à un quart d'hydrate à fusion non congruente dont la transition correspond à la réaction



Palier à $-101,3^{\circ}\text{C}$ (dit à -100°C dans ma Note). Celui-ci a dû être séparé au-delà de 95,4 % de deux autres à $-101,4$ et $-101,6^{\circ}\text{C}$ sur lesquels on reviendra en détail. Dans ces conditions on a tracé un diagramme de Tammann cohérent qui s'étend du monohydrate jusqu'au voisinage de l'acide perchlorique. Le maximum apparaît encore pour la composition du quart d'hydrate. La seule identification possible est une transformation de ce composé d'une forme α en une forme β :



Ainsi il existe un quart d'hydrate de l'acide perchlorique qui existe sous deux formes allotropiques α et β .

Coordonnées remarquables.

	% poids.	% moles.	$t^{\circ}\text{C.}$
Liquide de transition	99,10	95,20	—73,1
Liquide de transformation	—		
$(1/4) \alpha \rightleftharpoons (1/4) \beta$	très sensiblement 100		—101,3

Remarque 1. — La composition du quart d'hydrate a été confirmée par essorage du solide obtenu à —90°C. Sa concentration est en effet très voisine de 95,4 %.

Remarque 2. — Les températures indiquées ici proviennent d'un étalonnage extrêmement soigné des couples « pallaplat ».

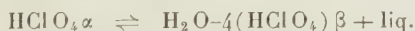
g. L'ACIDE PERCHLORIQUE ANHYDRE.

On remarquera que le liquide en équilibre avec les phases solides au cours de la transformation du quart d'hydrate est très sensiblement à 100 % d'acide perchlorique. Il n'était donc pas possible d'étudier l'acide perchlorique lui-même sans étudier les régions voisines contenant non seulement des traces d'eau, *mais aussi de petites traces d'anhydride perchlorique.*

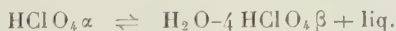
L'étude du système acide perchlorique-anhydride perchlorique dans ce laboratoire avait été initialement fixée comme objectif à A. Pavia qui a mis au point une préparation sûre de l'anhydride [22]. Nous avons donc été amené à étudier en commun l'acide perchlorique anhydre. *Les conclusions apportées ici nous sont donc communes.* Elles sont résumées dans la figure 19.

Tout comme le quart d'hydrate, l'acide perchlorique anhydre est un composé à fusion non congruente (—101,6°C) qui subit dans l'état solide une transformation (—103,6°C) allotropique $\alpha \rightleftharpoons \beta$.

La réaction de transition est



De plus l'acide perchlorique α forme un *eutectique* à —102,9°C avec un composé non encore identifié (du côté Cl_2O_7). Enfin, on a observé une *transition métastable*



à —101,4°C.

Pour arriver à ces conclusions on a fait les analyses thermiques (après passage dans l'azote liquide) d'abord à une sensibilité d'enre-

gissement en température de $1,25^{\circ}\text{C}.\text{mm}^{-1}$ et une vitesse d'échauffement de $1^{\circ}\text{C}.\text{mn}^{-1}$.

Étudiant d'abord le domaine de HClO_4 contenant peu d'anhydride nous avons constaté la présence de deux paliers, l'un à $-103,6^{\circ}\text{C}$ l'autre entre $-101,3$ et $-103,6^{\circ}\text{C}$. Ils devaient correspondre à deux invariants.

On a alors constaté que le palier bas était rigoureusement confondu avec l'invariant bas noté du côté eau.

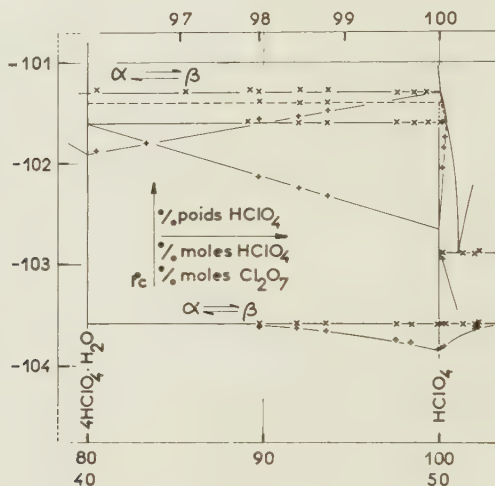


Fig. 19.

- × paliers d'invariance;
- + Tammann;
- — — équilibres métastables.

Pour nous assurer de ces faits, nous avons diminué la vitesse de chauffage (en passant à $0,5^{\circ}\text{C}.\text{mn}^{-1}$) dans l'espoir de mieux séparer les phénomènes. C'est ce qui nous a permis de fixer à $-102,9^{\circ}\text{C}$ la température du palier haut.

Celui de l'invariant à $-103,6^{\circ}\text{C}$ présente une faible amplitude. Il s'étend du quart d'hydrate jusque bien au-delà de la composition HClO_4 . Il est maximal pour cette composition. De plus, il est stable (aucun traitement ne peut le faire disparaître). Il montre que l'acide perchlorique existe à l'état solide.

Cette existence de l'acide perchlorique est confirmée par le « Tammann » de l'invariant à $-102,9^{\circ}\text{C}$ stable lui aussi. Ce « Tammann » est beaucoup plus important que le précédent. Nul pour l'acide anhydre, il croît brutalement, passe par un maximum à $50,5\%$ moles de Cl_2O_7 , puis décroît très lentement. Il est alors devenu évident que la solution géné-

rale du problème se trouvait dans une étude détaillée de la région voisine de -101°C .

Je rappelle que seules les conclusions relatives au palier à $-101,3^{\circ}\text{C}$ ont été présentées au paragraphe précédent et qu'on avait noté dans des expériences préliminaires à faible sensibilité que les paliers d'analyse thermique vers -101°C avaient une légère pente.

Nous avons multiplié par 2,5 la sensibilité des mesures en température ($0,5^{\circ}\text{C}.\text{mm}^{-1}$) et étudié avec soin cette région.

Après des hésitations, nous nous sommes rendus à l'évidence que *le « palier » voisin de -101°C était triple lorsqu'on l'obtenait en analyse directe.*

Les nouveaux paliers étaient respectivement à $-101,6$, $-101,4$ et $-101,3^{\circ}\text{C}$.

Un examen des hypothèses possibles a conduit à penser que l'un d'entre eux au moins était métastable. L'étude de stabilité a été faite suivant la technique « d'effacement » décrite au paragraphe V.

La conclusion est la suivante : les paliers à $-101,3$ et $-101,6^{\circ}\text{C}$ sont stables, le palier à $-101,4^{\circ}\text{C}$ est métastable.

On a alors tracé les diagrammes de Tammann des accidents stables (*fig. 19*).

Celui à $-101,3^{\circ}\text{C}$ a déjà été décrit.

Celui à $-101,6^{\circ}\text{C}$ part de zéro pour le quart d'hydrate, passe par un maximum pour HClO_4 et tombe très vite pour s'annuler à 50,2 % moles Cl_2O_7 .

Les seules conclusions possibles sont celles qui ont été présentées plus haut.

Résumé.

Au cours de ce travail, le diagramme complet des équilibres liquide-solide du système $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$ a été tracé.

Il a permis de caractériser :

- une solution solide à maximum de point de fusion et de composition voisine de 5,5 $\text{H}_2\text{O}/\text{HClO}_4$;
- un tétrahydrate $4 \text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4$ à fusion non congruente;
- un hydrate à 3,5 H_2O à fusion congruente;
- un hydrate à 3 H_2O à fusion congruente;
- un hydrate à 2,5 H_2O à fusion congruente;
- un hydrate à 2 H_2O à fusion congruente;
- un hydrate à 1 H_2O existant sous deux formes allotropiques dont la seconde est à fusion congruente.

Un hydrate à $1/4 \text{H}_2\text{O}$ existant sous deux formes allotropiques dont la seconde est à fusion non congruente.

Et enfin l'acide perchlorique anhydre existant sous deux formes allotropiques dont la seconde est à fusion non congruente.

Dans le chapitre suivant, on montrera que parmi ceux-ci seuls, le mono et le dihydrate avaient été réellement identifiés et l'on précisera certains des résultats indiqués ici.

Nota. — Le nombre considérable d'expériences superposé à celui tout aussi important de phénomènes, n'a pas permis de reproduire de tableaux d'expériences même partiels. Ces tableaux sont à la disposition de ceux qui désireraient les consulter.

VII. -- DISCUSSION DU DIAGRAMME DES ÉQUILIBRES LIQUIDE SOLIDE.

Ce chapitre est consacré :

— d'une part à une comparaison des résultats présents avec ceux des recherches antérieures;

d'autre part, à l'étude de quelques points particuliers ayant trait à la solution solide, au monohydrate et à l'acide perchlorique anhydre.

Comparaison générale.

Les recherches antérieures ont déjà été citées, ce sont celles :

— de Van Wyk [42] portant sur toute l'étendue du diagramme $H_2O-HClO_4$;

— de Brickwedde [3] portant sur des solutions de concentrations comprises entre 0 et 70 % en poids $HClO_4$ (0 à 30 % en moles);

— de Zinoviev et Rosolovski [48] allant du monohydrate à l'anhydre perchlorique;

— de Taylor-Trowbridge et Westrum [41] consacrées à la calorimétrie de l'acide anhydre.

Le fait le plus remarquable est la coïncidence totale de mes mesures de fin de fusion et de solubilité (liquidus) avec les mesures très soignées à l'échauffement et au refroidissement de Brickwedde. Il est malheureux que cet auteur n'ait fait qu'un nombre insuffisant de mesures, ce qui a faussé ses interprétations et lui fait ignorer l'existence et la nature de plusieurs hydrates.

Les mesures de Van Wyk présentent toujours un écart de plusieurs degrés par rapport aux miennes. Ceci est dû à une mauvaise thermométrie soulignée par Trowbridge et coll. [41]. Van Wyk en a déduit l'existence d'un grand nombre de composés, mais leurs caractéristiques sont la plupart du temps erronées et plusieurs n'ont pas été retrouvées.

Les déterminations de Zinoviev qui nous intéressent ici portent sur la zone allant du monohydrate à l'acide anhydre. On verra qu'en ce qui concerne le monohydrate, il y a accord partiel avec mes expériences.

Par contre, de nombreux faits relatifs aux régions très concentrées sont restés ignorés des chercheurs russes probablement à cause d'un manque de sensibilité de leur appareillage. Trowbridge (*loc. cit.*) a d'ailleurs critiqué leurs dosages.

Voici le résumé de la confrontation :

Composés détectés par les différents auteurs.

Composé.	Ce travail.	Von Wyk.	Brickwedde.	Zinoviev.
Solution solide....	5,5	sol solide	Peut être sol. sol.	—
4 H ₂ O.....	Oui	Non	Non	—
3,5 »	»	Oui	»	—
		(+ sol. solide)		
3 »	»	»	»	
		(2 formes)		
2,5 »	»	»	—	—
2 »	»	»	—	—
1 »	»	»	—	Oui
	(2 formes)	(1 forme)		(2 formes)
1/4 »	»	Non	—	Non
	(2 formes)			
HClO ₄	»	Oui	—	»
	(2 formes)	(1 forme)		

Ainsi les mesures de Brickwedde malgré leur valeur n'ont presque rien apporté.

Jusqu'au monohydrate la seule confrontation intéressante se fait avec les résultats de Van Wyk. Au-delà, la confrontation doit se faire surtout avec Zinoviev.

Comparaison détaillée jusqu'au monohydrate.

Solution solide. — Si les concentrations correspondent à celles indiquées par Van Wyk, les températures présentent un écart de 4,6°C. Par ailleurs le composé de Van Wyk n'obéit pas au théorème de Gibbs-Konovalov. Par contre, les points de liquidus de Brickwedde sont en bon accord avec ce travail.

Tétrahydrate à fusion non congruente. — Il n'avait pas été mis en évidence par mes prédécesseurs.

Hydrate à 3,5 H₂O. — Composé à fusion congruente. J'ai vainement cherché à déceler la solution solide indiquée par Van Wyk. L'écart de température avec les déterminations de Van Wyk est de 4,2°C, alors que les deux points de liquidus déterminés par Brickwedde sont en bon accord.

Trihydrate. — Hydrate à fusion congruente, la deuxième forme signalée par Van Wyk n'a pas été retrouvée. L'écart de température avec la forme trouvée est de $3,2^{\circ}\text{C}$.

Hydrate à $2,5 \text{ H}_2\text{O}$. — Écart avec Van Wyk : $2,3^{\circ}\text{C}$. J'ai précisé qu'il était à fusion congruente.

Dihydrate. — A fusion congruente, l'écart avec Van Wyk est de $2,8^{\circ}\text{C}$.

Comparaison détaillée à partir du monohydrate.

Monohydrate. — Le fait essentiel est le dimorphisme de ce composé. Ignorée de Van Wyk, la transformation a été décelée par Zinoviev et ses collaborateurs dans un travail dont je n'ai eu connaissance que récemment. Ces auteurs insistent sur le fait qu'ils ont obtenu une température de $-23,4^{\circ}\text{C}$ (par analyse au refroidissement et à l'échauffement) et de $-24,9^{\circ}\text{C}$ par dilatométrie.

Mes expériences menées aussi bien à l'échauffement qu'au refroidissement donnent avec précision dans tout le domaine d'existence de cette transformation, $-24,0^{\circ}\text{C}$. La netteté de cette transformation fait entrevoir qu'elle est une *transformation du premier ordre* et non une transformation du second ordre qui serait étalée sur un certain domaine de température.

Quart d'hydrate. — Il peut sembler étonnant que Zinoviev et ses collaborateurs n'aient pu détecter ce composé, sinon son existence sous deux formes. En fait, cela est dû au masquage de la transition par les accidents bas comme je l'ai indiqué et au fait que les mesures portant sur « l'invariant à -100°C » faites par ces auteurs présentent des points extrêmes différents de 6°C en deçà de la composition du quart d'hydrate et de $3,5^{\circ}\text{C}$ au-delà.

Acide perchlorique. — C'est là que réside la principale erreur des auteurs russes, due à des mesures assez imprécises et aussi à la complexité des phénomènes. En fait, Zinoviev et ses collaborateurs nient l'existence de HClO_4 à l'état solide et ne voient qu'un eutectique au voisinage de sa composition. La critique de ce travail a été faite par Trowbridge et ses collaborateurs et l'on doit y souscrire pleinement.

L'acide perchlorique à l'état solide a été remis en vedette dans un travail très récent de ces derniers auteurs. Des expériences de calorimétrie leur ont indiqué une « fusion » de HClO_4 à $-102,2^{\circ}\text{C}$, mais ils considèrent avoir une « préfusion » correspondant à $2,5 \%$ d'impuretés qu'ils croient être du monohydrate. Ceci les conduit à une fusion réelle à $-101,15^{\circ}\text{C}$ compte tenu de leur détermination d'enthalpie de fusion. On sait que le monohydrate n'existe pas dans ces régions. Leur « préfusion » est très facile à interpréter par le diagramme tracé, c'est la superposition de tous les phénomènes que nous avons identifiés.

De toute façon, on est loin du point de fusion à -112°C observé par Van Wyk.

Trowbridge et ses collaborateurs ont pensé que HClO_4 était un composé à fusion congruente et ont proposé un diagramme faux *a priori* puisqu'il ne tient pas compte du quart d'hydrate.

Il semble que mes conclusions soient renforcées par les expériences de ces auteurs, malgré leurs conclusions erronées.

Cette comparaison permet ainsi d'expliquer la plupart des erreurs commises dans les travaux antérieurs à celui-ci.

Notes sur des problèmes soulevés par le diagramme général.

1° *Les sous-hydrates.* — L'acide perchlorique est avec l'acide nitrique (quart d'hydrate) [26] et l'acide phosphorique (semi-hydrate) [16] l'un des rares composés à donner des sous-hydrates;

2° *Les hydrates fractionnaires.* — Avec trois hydrates fractionnaires et peut être quatre (solution solide) l'acide perchlorique donne le plus grand nombre de ces composés relativement rares dans la littérature.

3° *Dimorphismes successifs.* — Ceux de HClO_4 , du quart d'hydrate et du monohydrate sont uniques en leur genre. On peut attribuer celle du monohydrate à la mise en rotation de l'ion H_2O^+ . Que dire des autres ?

D'ailleurs en l'absence de solution solide la question de l'ordre de ces transformations peut être posée plus complètement.

4° *Solution solide avec participation d'eau.* — C'est à ma connaissance la première signalée et il a fallu de nombreuses expériences pour me décider à en admettre l'existence définitive.

En résumé, l'établissement de ce diagramme des équilibres liquide-solide, en résolvant un problème complexe, en a posé de nouveaux.

CONCLUSION ET RÉSUMÉ.

En résumé, la mise en œuvre d'une nouvelle technique de préparation de l'acide perchlorique en quantité relativement grande, a permis de réaliser toute une série de déterminations, soit entièrement nouvelles, soit fort différentes de celles des recherches antérieures.

J'ai déterminé :

1° En ce qui concerne l'acide perchlorique anhydre :

— ses densités entre -30 et $+30^{\circ}\text{C}$;

— ses tensions de vapeur et son enthalpie de vaporisation;

— son existence à l'état solide sous deux formes dont la plus haute à fusion non congruente.

2° En ce qui concerne ses solutions aqueuses :

— leurs tensions de vapeur sur toute l'étendue des concentrations. Ceci a permis en particulier le tracé des courbes d'équilibre triphasé autour du monohydrate et leurs activités;

— les équilibres liquide-solide qui ont permis l'établissement définitif des propriétés et des conditions d'obtention de huit composés dont deux existent sous deux formes, alors qu'un autre constitue une solution solide exceptionnelle.

Ces résultats expérimentaux ont permis de donner un aperçu sur la nature du liquide HClO . (liaisons hydrogènes faibles) et sur celle de ses solutions aqueuses. De nombreux problèmes ont aussi été posés.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] BOUAZIZ, *Thèse*, Paris, 1961.
- [2] BRICKWEDDE, *J. Research Natl. Bur. Standards*, t. 42, 1949, p. 309.
- [3] CARBONNEL, *Thèse*, Paris, 1961.
- [4] CHARLOT et TRÉMILLON, *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, Gauthier-Villars, Paris, 1963, p. 86.
- [5] CHÉDIN, *J. Chim. Phys.*, t. 49, 1952, p. 109.
- [6] COHEN-ADAD et MICHAUD, *C. R. Acad. Sc.*, t. 242, 1956, p. 259.
- [7] DAHL-TROWBRIDGE et TAYLOR, *Inorg. Chem. U. S. A.*, t. 2, 1963, p. 654.
- [8] FINDLAY, *The phase rule and its applications*, Longmans, London, 1938.
- [9] GLUECKAUF, *Trans. Faraday Soc.*, t. 51, 1955, p. 1235.
- [10] GOEHLER et SMITH, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, t. 3, 1931, p. 55.
- [11] GRIMSHAW, HEATON et ROBERTS, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, t. 44, 1945, p. 76.
- [12] GUTOVSKY et SAIKA, *J. Chem. Phys.*, t. 21, 1953, p. 1688.
- [13] HALA, PICK, FRIED et VILIM, *Vapour-Liquid Equilibrium*, Pergamon Press, 1958, p. 238.
- [14] HANTZSCH, *Ber.*, t. 60, 1927, p. 1940.
- [15] HOOD, REDLICH et REILLY, *J. Chem. Phys.*, t. 22, 1954, p. 2067.
- [16] JOLY, *C. R. Acad. Sc.*, t. 100, 1885, p. 447.
- [17] LINDE, *Z. Electrochemie*, t. 30, 1924, p. 255.
- [18] MASCHERPA, *C. R. Acad. Sc.*, t. 252, 1961, p. 1800.
- [19] MASCHERPA, PAVIA et POTIER, *C. R. Acad. Sc.*, t. 254, 1962, p. 3213.
- [20] MASCHERPA, *C. R. Acad. Sc.*, t. 257, 1963, p. 3414.
- [21] MICHAEL et CONN, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 23, 1900, p. 444.
- [22] PAVIA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, t. 6, 1964, p. 1179.
- [23] PEARCE et NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 55, 1933, p. 3075.
- [24] POTIER, *Thèse*, Toulouse, 1954.
- [25] POTIER, *Mem. Serv. Chim. État*, t. 38, 1953, p. 403.
- [26] A. et J. POTIER, *C. R. Acad. Sc.*, t. 242, 1956, p. 1474.
- [27] A. et J. POTIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1317.
- [28] REDLICH, HOLT et BIGELEISEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 66, 1944, p. 13.
- [29] RICCI, *The phase rule and heterogeneous equilibrium*, Van Nostrand Co., 1951.

- [30] ROBINSON et BAKER, *Trans. Proc. Roy. Soc. New-Zealand*, t. 76, 1946, p. 250.
- [31] ROLLET, *C. R. Acad. Sc.*, t. 200, 1935, p. 1763.
- [32] ROLLET, *C. R. Acad. Sc.*, t. 202, 1936, p. 1863.
- [33] ROLLET, *C. R. Acad. Sc.*, t. 250, 1955, p. 2417.
- [34] ROLLET et VUILLARD, *C. R. Acad. Sc.*, t. 241, 1955, p. 1908.
- [35] ROLLET et VUILLARD, *C. R. Acad. Sc.*, t. 243, 1956, p. 1383.
- [36] ROSOLOWSKY-ZINOVIEV et PROKOROV, *Zhur. Neorg. Khim.*, t. 5, 1960, p. 692.
- [37] SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 75, 1953, p. 184.
- [38] SMITH et MENZIÈS, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 32, 1910, p. 897.
- [39] SPEIL, BERKELHAMER, PASK et DAVIS, *Us. Bur. Mines Tchn. Papers*, t. 664, 1945.
- [40] STOCKES et ROBINSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 70, 1948, p. 1870.
- [41] TROWBRIDGE et WESTRUM, *J. Phys. Chem. U. S. A.*, t. 68, 1964, p. 42.
- [42] VAN WYK, *Z. anorg. allgem. Chem.*, t. 48, 1906, p. 1.
- [43] VOLMER, *Liebigs Ann.*, t. 440, 1924, p. 200.
- [44] VORLANDER et SCHILLING, *Liebigs Ann.*, t. 310, 1900, p. 369.
- [45] VUILLARD, *Thèse*, Paris, 1957.
- [46] YOUNG et BLATZ, *Chem. Rev.*, t. 44, 1949, p. 63.
- [47] ZERNIKE, *Chemical Phase Theorie*, Kluwer's Publishing, 1955.
- [48] ZINOVIEV et ROSOLOWSKY, *Zhur. Neorg. Khim.*, t. 3, 1958, p. 2382.

(Manuscrit reçu le 10 décembre 1964.)

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Mesures des pressions de vapeur
aux températures élevées

Application à l'étude des composés semi-conducteurs

Vu et approuvé :

Montpellier, le 19 janvier 1964.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

Pour le Doyen,

L'ASSESEUR,

R. JOUTY.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 21 janvier 1965.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE MONTPELLIER,

M. RICHARD.

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}

QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55

168232-65

Dépôt légal, Imprimeur, 1965, n° 1716.

Imprimé en France

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS & C^{ie}
QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55

168232-65

Dépôt légal, Imprimeur, 1965, n° 1716.

Imprimé en France